ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Direttiva 2000/60/CE

Qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano

INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Direttiva 2000/60/CE

Qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano

Regione Toscana

Direttiva 2000/60/CE Qualità delle acque marino costiere prospicienti lo scarico Solvay di Rosignano

Autori:

Marcello Ceccanti	Responsabile Settore Mare
Marcello Mossa Verre	Coordinatore Area Vasta Costa

Con la collaborazione di

Stefano Rossi	Responsabile Dipartimento di Livorno
Annarosa Scarpelli	Responsabile Settore Rischio Industriale
Fabrizio Serena	Responsabile UO Risorsa Ittica e Biodiversità Marina
Guido Spinelli	Responsabile Settore Laboratorio

Si ringraziano i collaboratori delle strutture che hanno contribuito alla redazione.

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Regione Toscana

Sintesi

Il presente rapporto, redatto su richiesta del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, nel febbraio 2014, costituisce l'aggiornamento della situazione ambientale delle acque antistanti lo scarico a mare dello stabilimento Solvay di Rosignano, in seguito alla emanazione della direttiva europea 2000/60/CE (e del conseguente recepimento con il D.Lgs 152/06 e D.M. 260/10), e contiene le informazioni, ad oggi disponibili, sugli effetti sull'ambiente marino dello scarico in mare dello stabilimento stesso, con particolare riferimento ai solidi sospesi.

Questa Agenzia, nel giugno 2013, al fine di valutare gli effetti ambientali sull'ecosistema marino conseguenti alla presenza dello scarico Solvay (che dal 1912 ha scaricato in mare oltre 13.000.000 di tonnellate di solidi sospesi, che dal 1941, sia pure con livelli di contaminazione diversi nel tempo, hanno veicolato tra l'altro mercurio) ha proposto la prosecuzione del piano di monitoraggio (2014-2015), ad integrazione di quanto già effettuato col precedente piano fra il 2004 e il 2008.

In attesa di dar seguito a tale proposta, al fine di descrivere la situazione ambientale sulla base dei dati attualmente disponibili, sono stati presi in considerazione, sia gli esiti dei numerosi rilievi effettuati nel periodo antecedente il 2010, nell'ambito del piano di monitoraggio, previsto dall'art.11 dell'Accordo di programma del 2003[1], sia i risultati del monitoraggio effettuato nel periodo successivo, conforme ai criteri della più recente normativa, che permette la classificazione della zona antistante lo scarico. Sono stati esaminati, inoltre, i dati ad oggi disponibili riguardanti la caratterizzazione chimica ed ecotossicologica dello scarico.

Le mappature della presenza di mercurio realizzate nell'ambito dei vari studi condotti negli concordano nell'individuare l'area di influenza dello scarico nella zona a nord ovest, fino a Quercianella.

Sulla base di quanto sopra indicato, secondo i criteri stabiliti per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali dal D.M. 260/10, per le acque marine antistanti lo scarico, risulta uno Stato Chimico "Non Buono", dovuto al superamento (nelle acque) dei limiti previsti per il Mercurio e il Tributilstagno, nel punto di monitoraggio Lillatro. Il Tributilstagno non sembra collegato alla presenza dello scarico dello stabilimento, ma il mercurio, rilevato anche in quasi tutti gli altri corpi idrici marino costieri della Toscana, è stato sicuramente influenzato, in maniera determinante, dal contributo antropico dovuto alla presenza dello stabilimento Solvay.

Tale classificazione, comunque, non cambierebbe anche prendendo in considerazione, secondo la norma, la matrice sedimenti, data la presenza di metalli negli stessi. Su quest'ultima matrice, test di tossicità condotti negli ultimi anni con vari organismi previsti dalla normativa vigente (*Vibrio fischeri, Phaeodactylum tricornutum, Brachinus plicatilis* ed altri), hanno evidenziato una sostanziale assenza di tossicità per tali organismi.

Lo stato ecologico, che deve essere valutato considerando gli Elementi di Qualità di Biologica (EQB): *P. oceanica*, benthos e fitoplancton, per il punto di monitoraggio Lillatro, è stato calcolato solo su fitoplancton, considerando anche gli *elementi chimici a sostegno* (di cui alla Tab. 1/B del DM 260/2010) presenti nelle acque, non essendo disponili per questo punto dati di monitoraggio sugli altri EQB, risulta Buono.

[1] Accordo di Programma tra Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, Ministero delle Attività Produttive, Regione Toscana, Provincia di Livorno, Comune di Rosignano Marittimo, ARPA Toscana e Azienda Solvay per la definizione dei tempi e delle modalità per l'erogazione del finanziamento di cui all'articolo 10, comma 4, dell'Accordo di Programma sottoscritto dai medesimi soggetti in data 31/07/03

Sempre con riferimento allo stato ecologico, tuttavia, è necessario evidenziare che la prateria di *Posidonia oceanica* ha subito nel tempo una regressione verso il largo del proprio limite superiore, causata dall'elevato apporto di sedimenti presenti nello scarico. Tale situazione, sulla quale non sono disponibili informazioni quantitative recenti, sarà oggetto di indagini successive, in fase di programmazione.

Per quanto riguarda le caratteristiche dello scarico, i dati quantitativi sui solidi sospesi scaricati dal 2005 al 2013, pur con ampie fluttuazioni, hanno mostrato valori che generalmente superano le 120.000 t/anno.

Per quanto riguarda gli aspetti qualitativi dello scarico, ARPAT svolge analisi routinarie sulla composizione dello scarico stesso, descritte diffusamente nel cap.5, che evidenziano frequenti superamenti dei limiti normativi per alcuni parametri.

Per la valutazione dell'impatto sull'ambiente marino, sono disponibili anche i dati rilevati nel 2000 (e più recentemente su un solo campione del 2014) sulla presenza di metalli nei solidi sospesi presenti nello scarico. I valori rilevati sono risultati superiori, per alcuni parametri, ai valori indicati per la buona qualità per i sedimenti (DM 260/10); un aggiornamento di tali dati è programmato a breve.

Test di tossicità, condotti nel 2011 con vari organismi, sui solidi sospesi presenti nello scarico, analogamente a quanto effettuato per i sedimenti, hanno mostrato livelli di tossicità assente o trascurabile.

1. Premessa

Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (Direzione Generale per la Tutela del Territorio e delle Risorse Idriche), con nota n.4851 del 12.02.2014, ha richiesto a questa Agenzia e ad Ispra, un rapporto di sintesi sui dati riguardanti la qualità delle acque marine, sedimenti e biota, nell'area antistante lo stabilimento Solvay di Rosignano e sugli effetti dello scarico, con particolare riferimento ai solidi sospesi.

Per fornire una risposta a tale richiesta sono stati raccolti i dati e le informazioni, ad oggi disponibili, sui risultati del monitoraggio ambientale effettuato e delle indagini condotte a vario titolo da diversi istituti di ricerca, oltre alle informazioni sui risultati dei controlli condotti negli ultimi anni sullo scarico dell'impianto.

Per quanto riguarda l'applicazione dei dettami della Direttiva 2000/60 recepita con l'emanazione del D.lgs 152/06, la Regione Toscana ha messo in atto, avvalendosi di ARPAT, il monitoraggio delle acque marino costiere prospicienti le coste della Regione, finalizzato al raggiungimento degli obiettivi previsti dalla suddetta direttiva, che possono così essere riepilogati:

- ampliare la protezione delle acque, sia superficiali che sotterranee
- raggiungere lo stato di "buono" per tutte le acque entro il 31 dicembre 2015
- gestire le risorse idriche sulla base di bacini idrografici indipendentemente dalle strutture amministrative
- procedere attraverso un'azione che unisca limiti delle emissioni e standard di qualità
- riconoscere a tutti i servizi idrici il giusto prezzo che tenga conto del loro costo economico reale
- rendere partecipi i cittadini delle scelte adottate in materia.

Il monitoraggio prevede il campionamento di acque, sedimento e biota, in postazioni prestabilite, rappresentative dei 14 corpi idrici in cui è stato suddiviso il mare della Regione. In tale contesto, nel corpo idrico denominato "Costa del Cecina", interessato dallo scarico dello stabilimento Solvay, è presente il punto di monitoraggio "Rosignano Lillatro" le cui coordinate sono (43°23.400 N, 10°24.250' E) relativamente al campionamento dei sedimenti e (43°22.809 N, 10°25.678' E) per il campionamento delle acque. Le due postazioni sono ubicate rispettivamente ad una distanza di 2 km e 500 metri dalla costa. La postazione di monitoraggio delle acque è praticamente di fronte allo scarico, mentre quella dei sedimenti è spostata verso nord-ovest, in direzione delle correnti prevalenti (vedi figura seguente); in tali postazioni vengono rilevati i parametri previsti dalla normativa per la definizione della qualità chimica ed ecologica delle acque, con l'obiettivo di raggiungere, entro il 2015, lo stato di buono. Le postazioni corrispondono, rispettivamente, a quelle indicate con la sigla R014 per i sedimenti e B1 per le acque, nei monitoraggi precedenti, completati nel 2008 (vedi seguito).
I dati rilevati a partire dal 2010 (anno di emanazione del DM 260/2010 che ha stabilito la procedura per la valutazione della qualità delle acque superficiali) riteniamo possano essere considerati sufficientemente rappresentativi della situazione attuale del mare antistante lo stabilimento di Rosignano. Tali dati sono stati confrontati con quelli raccolti nelle altre postazioni di monitoraggio della Toscana (ARPAT 2013), tenendo inoltre in considerazione le informazioni pregresse più significative, derivanti dallo specifico monitoraggio effettuato nelle acque antistanti lo scarico dello stabilimento Solvay (ARPAT 2008).

Nei vari capitoli del rapporto sono stati evidenziati anche gli effetti dello scarico sull'ecosistema marino. Le informazioni sulle caratteristiche dello scarico stesso, sono state, infine, riportate nell'ultimo capitolo.

2. Qualità delle acque marine

2.1. Acqua – Monitoraggio antecedente al DM 260/2010

Si riportano in questo paragrafo, ai fini di una più completa descrizione della situazione ambientale della zona antistante lo scarico Solvay, i risultati principali del monitoraggio effettuato sulla matrice acqua, nel periodo antecedente alla emanazione del DM 260/2010, con riferimento ai diversi parametri presi in esame.

Nella figura seguente sono riportati i punti di prelievo relativi alle campagna 2004 – 2006 e 2007-2008 (indicati come "nuovi"), effettuate ai sensi dell’art.11 dell’Accordo di programma.

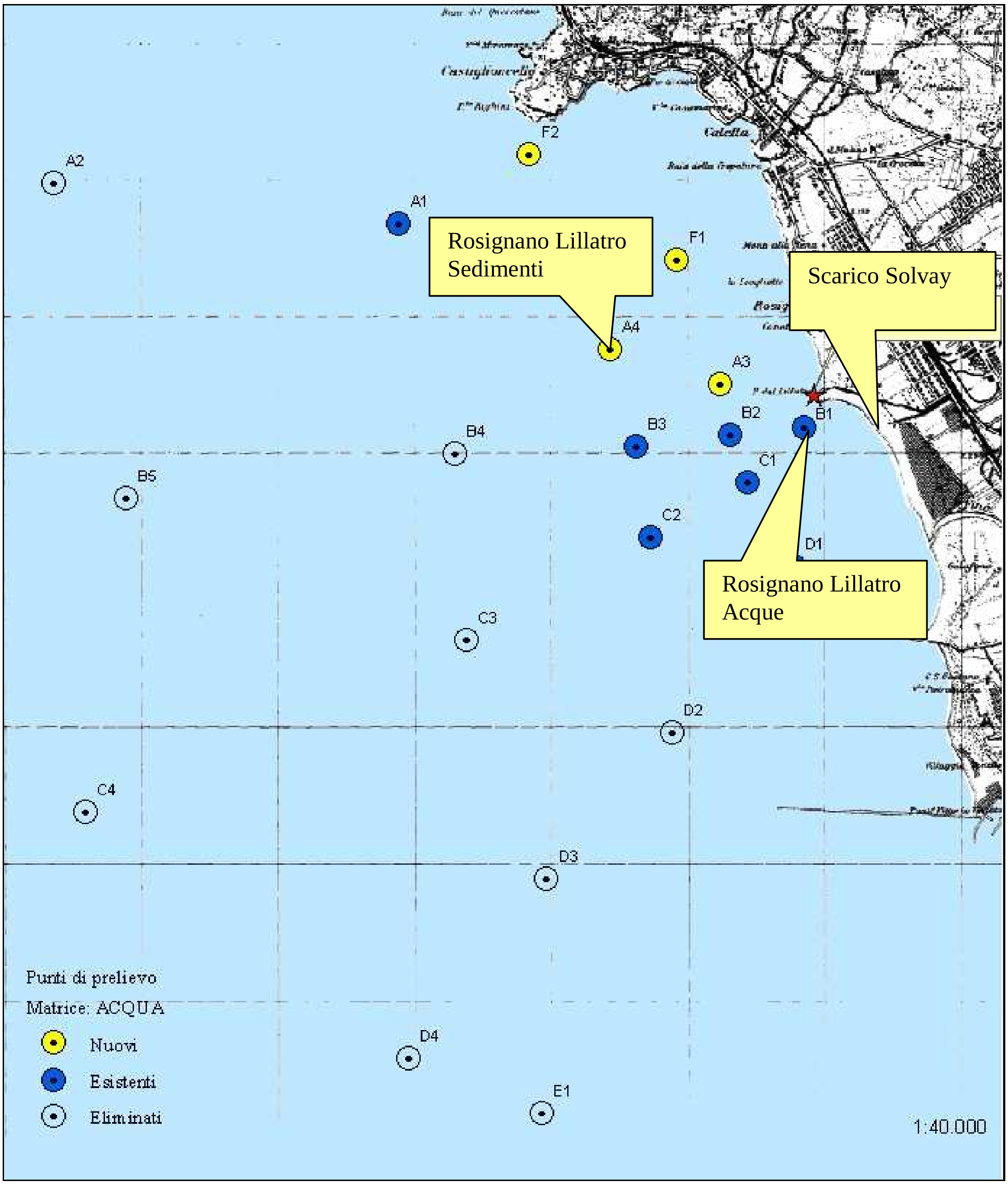


Figura 1 - punti di prelievo per la matrice acqua nel 2004-08

2.1.1. Temperatura

Si riporta di seguito l'andamento stagionale della temperatura media dell'acqua nelle diverse postazioni, seguito da una sezione dei profili di temperatura in funzione della profondità, effettuato nella primavera del 2008.

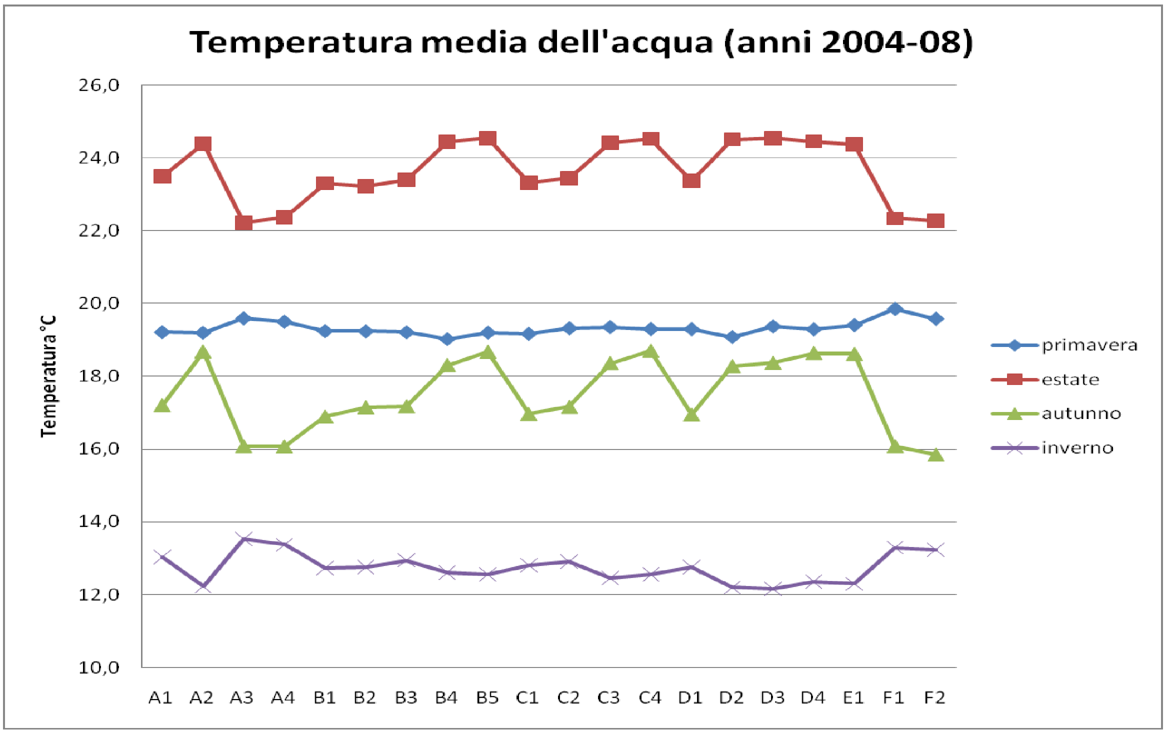


Figura 2. temperatura media nelle postazioni di monitoraggio

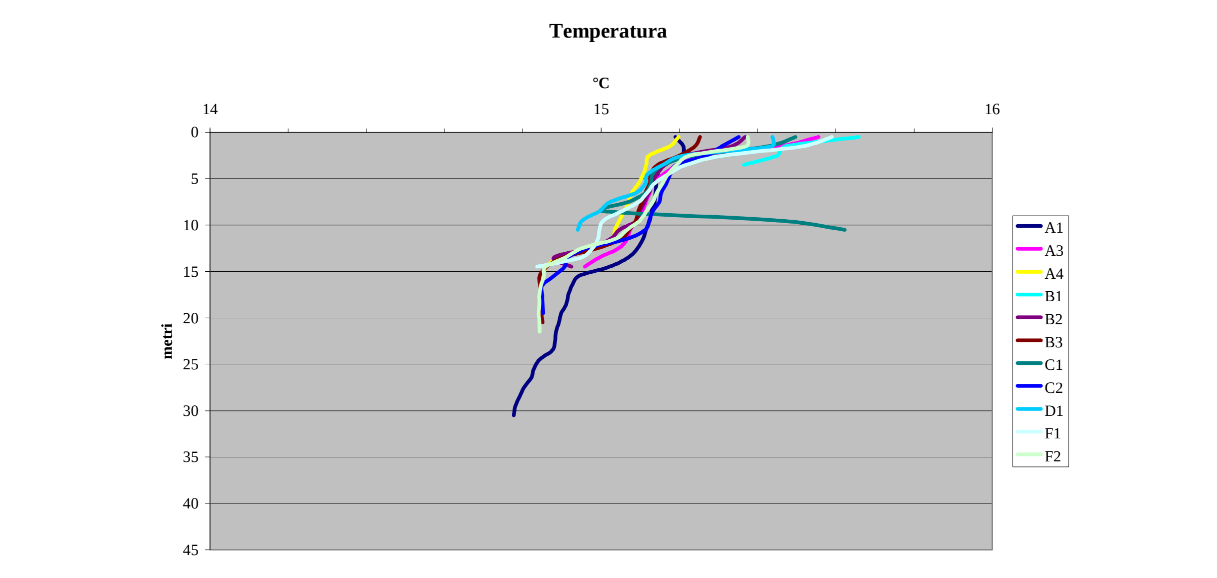


Figura 3. Profili di temperatura durante la campagna primaverile 2008.

Un particolare evidente che si distingue dal grafico della *figura 3* è l'andamento del profilo della temperatura della stazione C1 che subisce un anomalo aumento dei valori in prossimità del fondo; si tratta di un chiaro segno della presenza di acque con densità più pronunciate.

2.1.2. Salinità

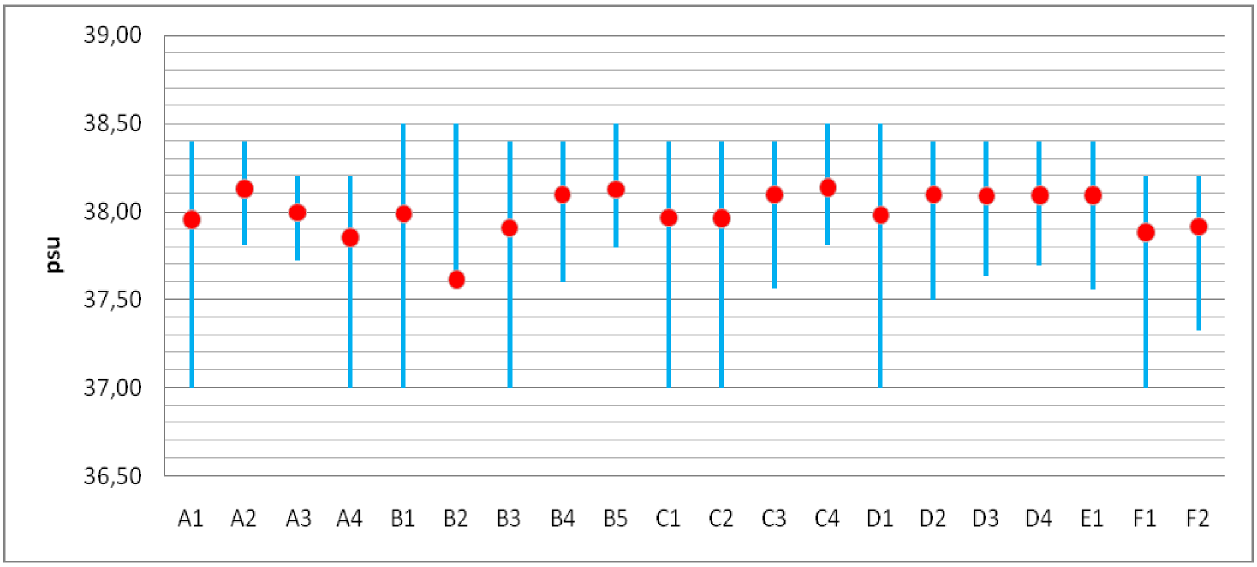


Figura 4 - salinità superficiale nei diversi punti di prelievo (max, media, min) anni 2004-08

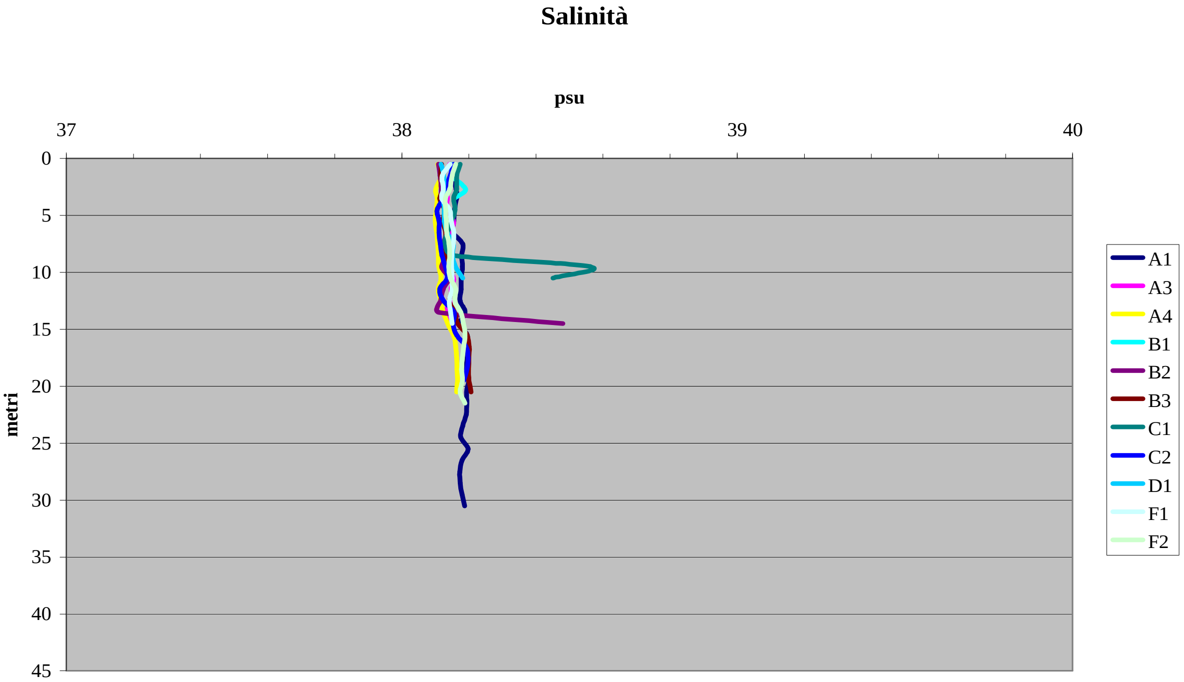


Figura 5. Profili di salinità durante la campagna primaverile 2008.

Si evidenzia un aumento di salinità in corrispondenza del fondo, sia nella stazione C1 che nella stazione B2, segno evidente di apporti di acque a salinità maggiore che probabilmente si

distribuiscono, in relazione ai regimi delle correnti costiere, interessando le differenti aree antistanti la scarico Solvay

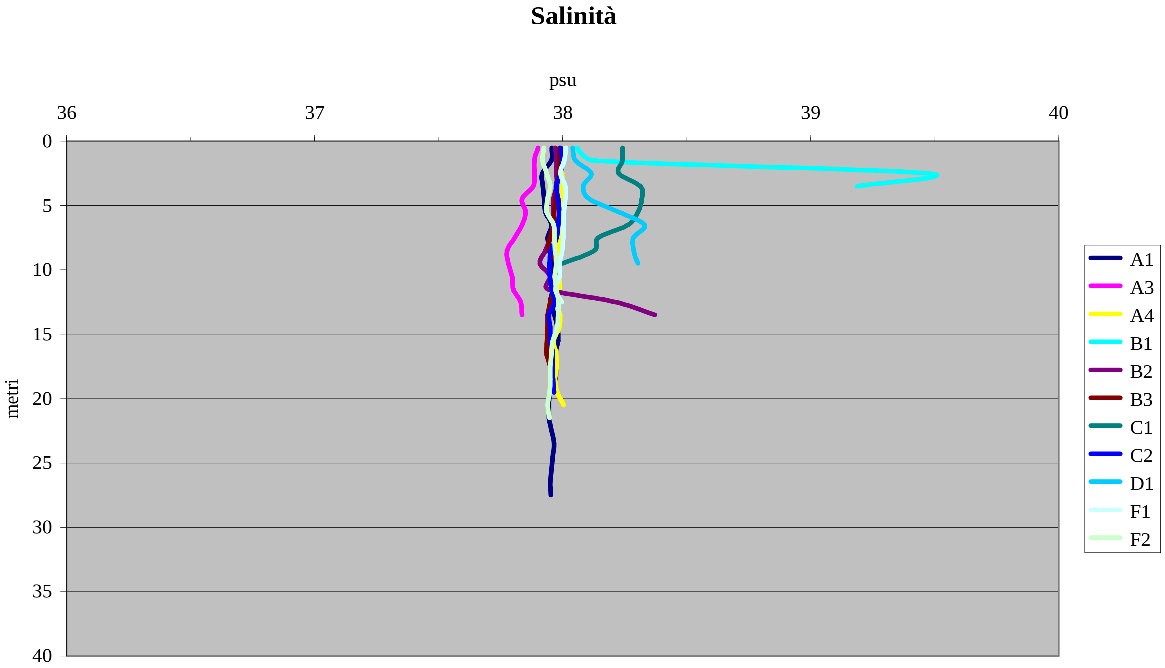


Figura 6. Profili di salinità durante la campagna settembre 2007

Sono ben visibili dalla figura le linee dei valori delle stazioni più distanti dalla costa, più regolari rispetto agli andamenti delle stazioni più vicine allo scarico Solvay.

Temperatura e Salinità: Conclusioni

Durante l'intero periodo del monitoraggio secondo il piano predisposto in ottemperanza all'*Accordo di Programma* (2004 – 2008) i principali parametri descrittivi della colonna d'acqua hanno mostrato valori che rientrano nei range tipici delle acque marine del Tirreno settentrionale o del Mar Ligure. Trattandosi di un monitoraggio con precisi connotati costieri i parametri chimico-fisici hanno chiaramente manifestato le dirette influenze di origine terrestre ed antropica. Così pure i caratteri idrodinamici molto più accentuati rispetto alle acque del largo hanno ampiamente manifestato la loro influenza sui profili delle varie grandezze monitorate.

Mediamente, questi due parametri, per la maggior parte delle diverse stazioni monitorate più distanti dalla costa, hanno fatto registrare valori tipici delle acque marine del largo, dove gli effetti di fattori perturbanti sono meno avvertibili. Le stazioni ravvicinate alla costa ed in particolare quelle prospicienti allo scarico Solvay, come la stazione B1 che dalla figura 1 si può facilmente individuare, sono quelle che maggiormente hanno manifestato l'influenza di apporti di acque a temperature e/o salinità differenti da quelle delle acque marine. Oltre alla stazione B1 spesso anche i profili di altre stazioni molto vicino alla costa, come ad esempio A3, B2, C1 e D1, hanno manifestato delle interferenze nell'andamento dei profili di temperatura e salinità. Queste interferenze si sono manifestate con una frequenza sporadica, senza una marcata azione persistente sia spaziale che, come detto, temporale.

2.1.3. Solidi sospesi

Da una prima osservazione dei dati di solidi sospesi nella colonna d'acqua (*Figura 7*) a partire dall'inverno 2005, si può notare come le variazioni siano tutte di piccola entità (comprese tra 0,5 e 5 mg/l) ed in linea con quanto già emerso in studi precedenti. Infatti, in un progetto sperimentale di "Monitoraggio della superficie del mare tramite serie spaziali di dati rilevati in continuo" che ARPAT ha svolto, per conto della Regione Toscana, in collaborazione con LaMMA-IBIMET ed il Dipartimento di Biologia vegetale dell'Università di Firenze, durante gli anni 2003-04 sono state osservate nelle zone vicine alla costa concentrazioni di solidi sospesi comprese tra 4 e 41 mg/l (massimo rilevato alla foce dell'Arno) ed in quelle al largo (3.000m) comprese fra 4 e 15 mg/l.
Questa relativa scarsità di particellato rende difficile qualsiasi valutazione su eventuali andamenti o tendenze, tanto che non sembra esserci un carattere stagionale, con valori che si distribuiscono in modo apparentemente casuale.
Dal punto di vista spaziale, però, sembra che i valori più elevati tendano a raggrupparsi nella zona più prossima allo scarico (*Figura 7).*
Naturalmente, i fattori meteoclimatici (onde, correnti, venti), non necessariamente stagionali, influenzano fortemente la diffusione del materiale in sospensione, ma è plausibile che, ad una certa distanza dal punto di immissione a mare non si noti più alcun effetto, come si osserva per le stazioni posizionate più al largo, siano esse a Nord (A1, A2, B4, B5) od a Sud (C3, C4, D3, D4, E1) della conduttura.

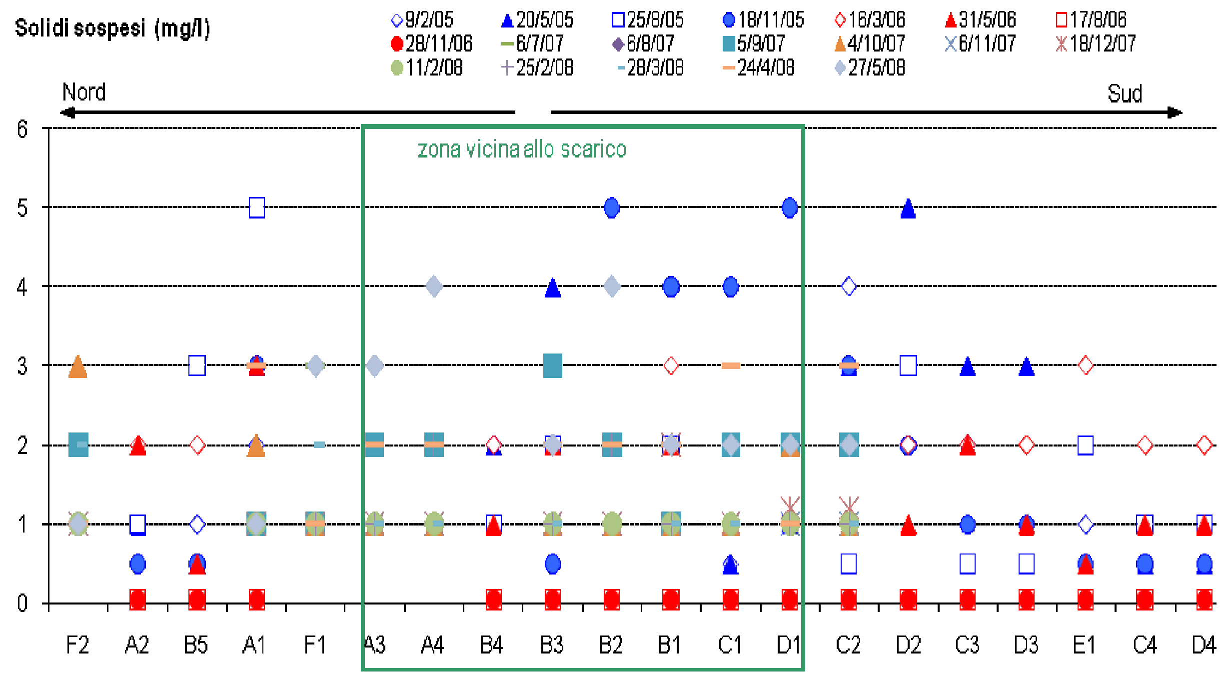


Figura 7 Concentrazioni di solidi sospesi (mg/l) nelle diverse stazioni di monitoraggio durante le campagne 2005-08

Anche analizzando le stime della torbidità superficiale, disponibili anche per il 2004, non si evidenzia alcuna tendenza apparente (Figura 8), con un range di variazione abbastanza ristretto, tranne qualche dato di particolare rilievo, soprattutto nel periodo estivo (D1 il 17/8/06 e A1 il 25/08/05), a cui non corrispondono altrettanti aumenti nei solidi sospesi.

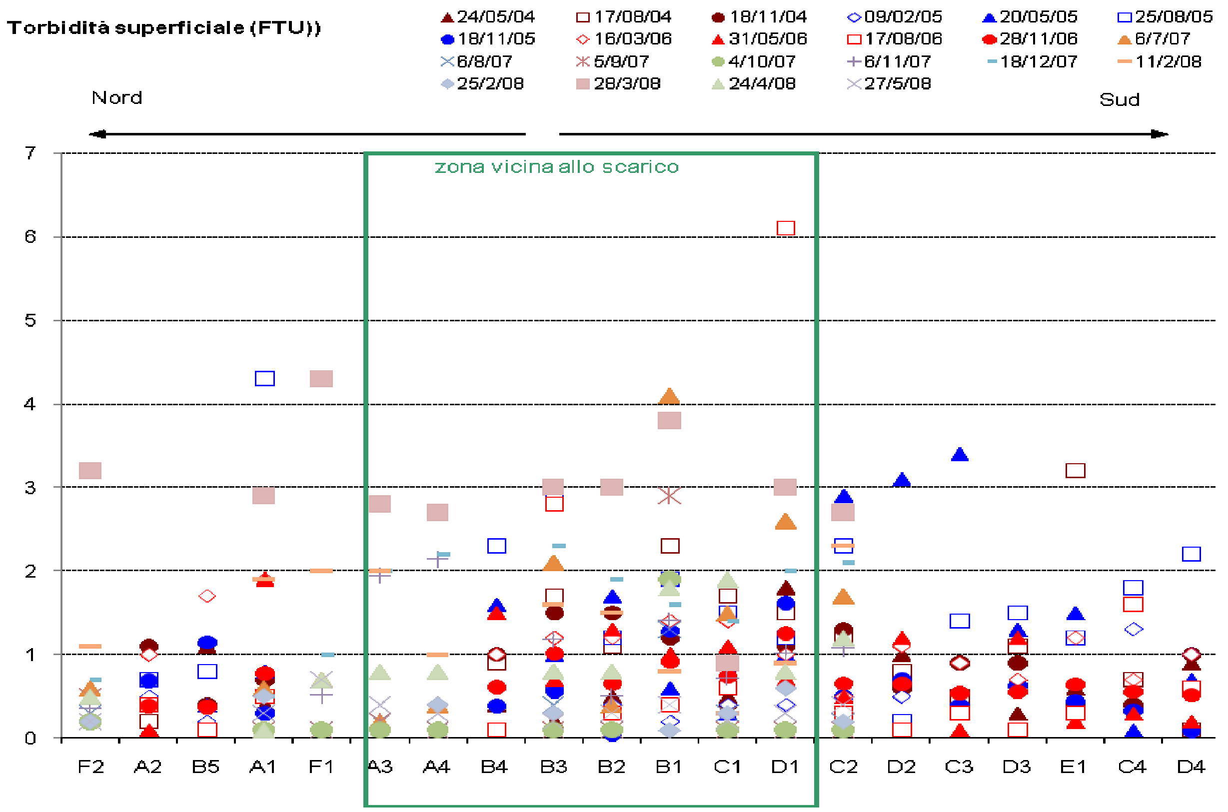


Figura 8 Stima della torbidità superficiale (FTU) nelle diverse stazioni di monitoraggio durante le campagne 2004-2008

Confrontando, poi, i dati rilevati *di torbidità e solidi sospesi* nelle acque marine con quelli del contenuto in solidi sospesi totali all'interno dello scarico Solvay (dati rilevati a frequenza bisettimanale dal Dipartimento di Livorno) non si evidenziano analogie di comportamento. Infatti, mentre il contenuto dello scarico denota un andamento quasi regolare con un progressivo aumento nel periodo autunno-inverno di ogni anno, in mare non si osserva alcuna stagionalità ed alcuni dei valori più elevati si sono ritrovati in primavera ed in estate (*Figura* 9).

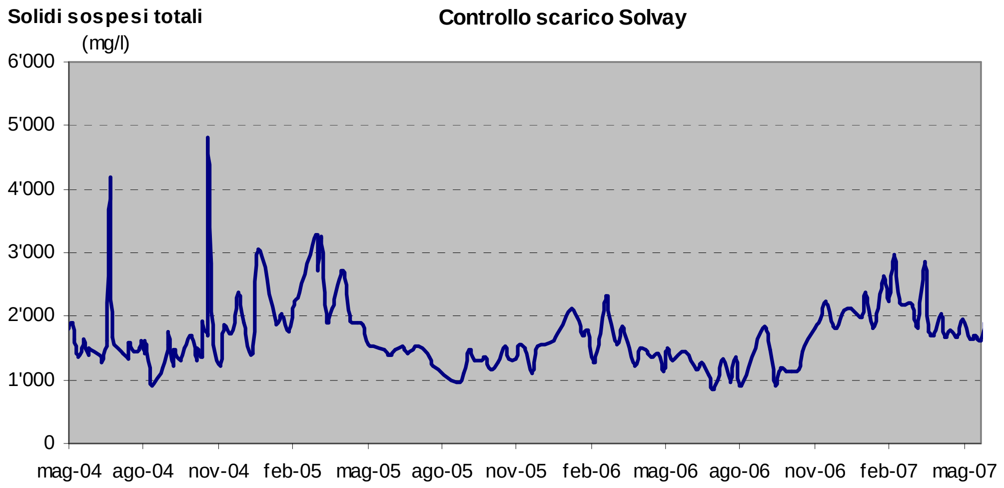


Figura 9 Andamento temporale da maggio 2004 a marzo 2007 del contenuto in solidi sospesi totali (mg/l) dello scarico Solvay

2.1.4. Nutrienti

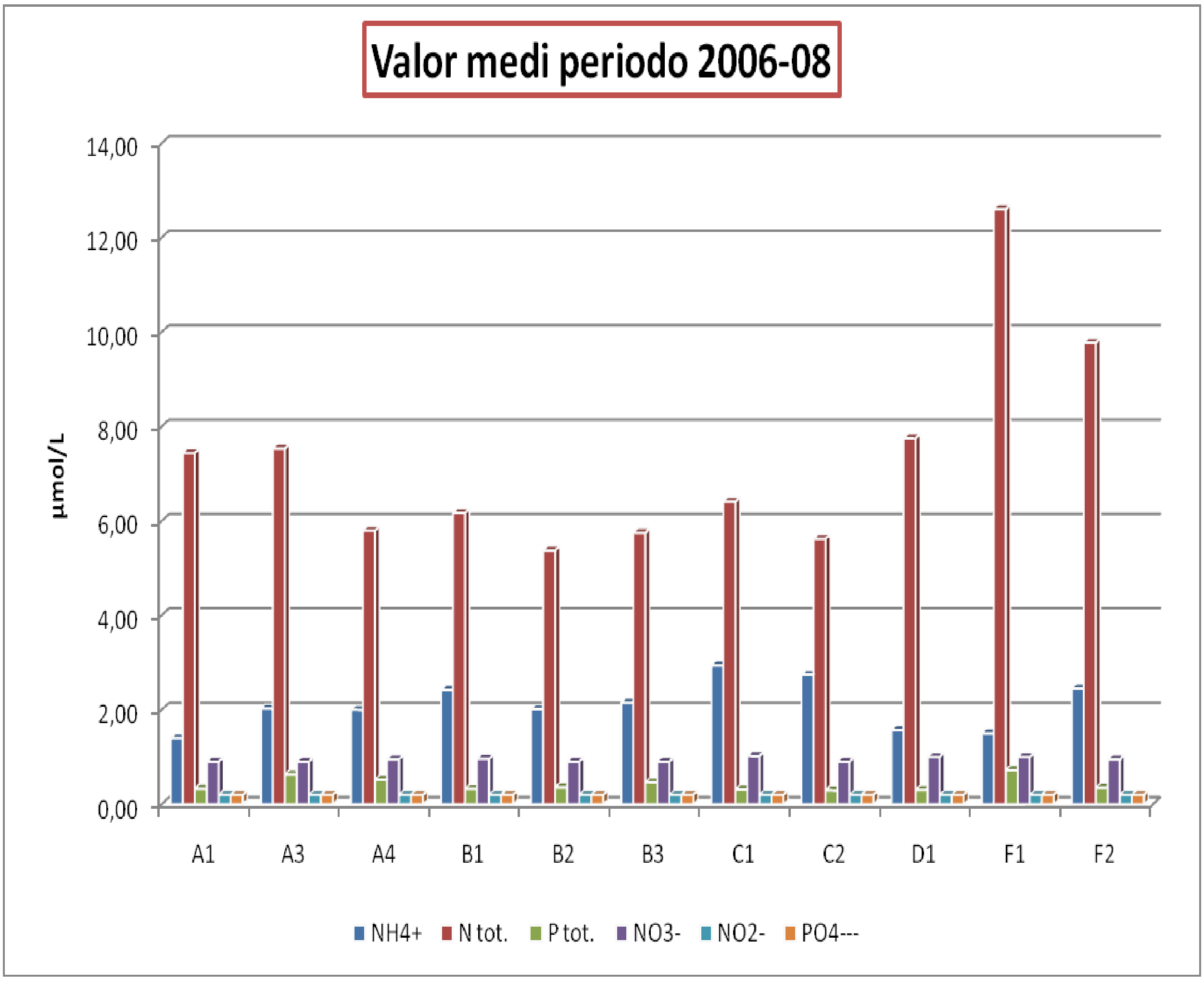


Figura 10 – Nutrienti, valori medi nel periodo 2006 - 2008 nelle postazioni di monitoraggio

Nel periodo 2006-08, la quasi totalità dei valori di *azoto nitrico* e *nitroso* e di *ortofosfati* si pongono al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento: alcuni valori più alti non sono comunque significativi e rientrano ampiamente nei valori previsti dal D.Lgs. 152/10.
Per quanto riguarda lo ione ammonio' NH_4^+ si riscontrano valori più elevati nelle campagne di settembre 2007 ed agosto 2006 nei punti più vicini allo scarico (B1, B2, C1), non superando mai comunque le 8 µmol/L.
L'*Azoto totale*, oltre ad uno strano picco nella campagna di agosto 2006 nel punto A1 e valori più alti per tutte le stazioni nella campagna di aprile 2008, presenta un andamento costante in tutti i punti con valori intorno alle 5 µmol/L.
Il *Fosforo totale* presenta la maggior parte dei valori al di sotto dei limiti di rilevabilità; valori più elevati, ma comunque accettabili, si sono riscontrati nelle campagne di Febbraio 2008 ed Aprile 2008.

Durante il periodo di monitoraggio maggio 2006 - aprile 2008, i dati confermano che siamo in presenza di nutrienti solubili e totali rappresentativi di una situazione oligotrofica , con molti valori prossimi a quelli rilevati nelle stazioni a terra dei transetti a minor carico trofico della costa toscana a sud di Livorno quali Antignano e Marina di Castagneto e poco al di sopra di quelli osservabili nella stazione di riferimento Elba nord a terra.
Le concentrazioni medie del periodo sono risultate in linea con quelle del periodo precedente (2004-2006) e in particolare: 0,20 e 0,94 µmoli/l, rispettivamente, per azoto nitroso e nitrico, 2,11 µmoli/l per l'azoto ammoniacale, 7,29 µmoli/l per azoto totale, 0,20 µmoli/l per ortofosfato, 0,42 µmoli/l per il fosforo totale.
I parametri più significativi sono risultati, l'azoto ammoniacale, l'azoto totale ed il fosforo totale, visto che i rimanenti sono praticamente sovrapponibili ai limiti strumentali.
In riferimento alla presenza dello scarico e alla presunta immissione di azoto ammoniacale a mare, le uniche stazioni che potrebbero risultare maggiormente influenzate sono B1, B2 e C1, con concentrazioni relativamente più elevate delle altre, ma abbondantemente entro i limiti stagionali riscontrati in altre zone della costa toscana.
L'azoto ed il fosforo totale mostrano un andamento tendenzialmente simile nella campagna di aprile 2008 con valori più elevati del normale ed in minor misura nella campagna di febbraio 2008.
Complessivamente sembra comunque che lo scarico della Solvay non apporti quantità di nutrienti tali da far discostare la zona di mare prospiciente dalle stazioni poste a nord ed a sud.

2.2. Acqua – Monitoraggio DM 260/2010

Il DM 260/10 prevede, per la buona qualità dello stato chimico ed ecologico delle acque, fatto salvo quanto previsto al punto A.2.6.1 dello stesso decreto, il rispetto dei limiti della tabella 1/A e 1/B. A questo proposito, relativamente alla postazione di Rosignano Lillatro, sono stati rilevati i seguenti valori: (ARPAT 2013)

Tabella 1 – Rosignano Lillatro - Analisi delle acque

Rosignano Lillatro - acqua	Mercurio (Tab.1/A)	Cromo (Tab.1/B)	Nichel (Tab.1/A)	Arsenico (Tab.1/B)	Cadmio (Tab.1/A)	Piombo (Tab.1/A)	TBT (Tab.1/A)
DM 260/10 Valore limite medio annuo SQA – MA µg/l	**0,01**	**4**	**20**	**5**	**0,2**	**7,2**	**0,0002**
2010	**0,85**	1	2	2	0,1	0,5	**-**
2011	**0.01**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**
2012	**0,03**	1	3	1	0,04	0,5	**0,01**
2013	**0,08**	<1	<1	2	0,1	<1	**-**

Dalla tabella risulta evidente il superamento dei parametri Mercurio (periodo 2010 – 2013) e del Tributilstagno (TBT) nel 2012. A questo proposito, come meglio descritto in allegato 2, da cui è tratta la tabella 2 che segue, è importante notare che:

- il superamento del parametro mercurio è comune a quasi tutti i punti di monitoraggio della costa Toscana (ad esclusione della Costa dell'Argentario);

- il superamento del parametro TBT è dovuto con molta probabilità al suo impiego, in passato, come antivegetativo per le imbarcazioni, quindi non in relazione allo scarico Solvay. A proposito del TBT, l'Unione Europea ha emanato un regolamento che, dal 1° luglio 2003, vieta alle navi degli Stati membri di applicare o riapplicare vernici antivegetative che contengano composti organostannici; il regolamento prevede altresì che, dal 1° gennaio 2008, sia vietato l'ingresso nei porti degli Stati membri alle navi che impiegano come antivegetativi composti organostannici. Il notevole utilizzo che ne è stato fatto in passato, si ritiene sia la causa che ancora oggi fa registrare la presenza di questo composto in diverse postazioni di monitoraggio della Toscana.

Tabella 2 – Corpi idrici della Toscana – Analisi delle acque – sostanze eccedenti i limiti tab. 1/A DM 260/10

CORPO IDRICO	STATO CHIMICO					
	2010		2011		2012	
	classificazione	Sostanza eccedente il limite	classificazione	Sostanza eccedente il limite	classificazione	Sostanza eccedente il limite
Costa Versilia	NB	Hg	NB	TBT, Hg	NB	Hg
Costa del Serchio	NB	Hg, TBT	NB	TBT, Hg	NB	Hg
Costa Pisana	NB	Hg, TBT	NB	TBT, Hg	NB	Hg, TBT
Costa Livornese	NB	Hg,TBT	NB	TBT, Hg	NB	Hg, TBT,
Costa del Cecina*	NB	Hg	NB	Hg	NB	Hg, TBT
Costa Piombino			NB	TBT		
Costa Follonica	NB	Hg	NB	Hg	NB	Hg, TBT
Costa Punt'Ala	NB	Hg			NB	Hg, TBT
Costa Ombrone	NB	Hg	NB	Hg	NB	Hg
Costa dell'Uccellina	NB	Hg	B		NB	Hg
Costa Albegna	NB	Hg			NB	Hg
Costa dell'Argentario	B		NB	Hg	B	
Costa Burano	NB	Hg			NB	Hg
Costa dell'Arcipelago			NB	Hg	NB	Hg

*Corpo idrico in cui è ubicato lo scarico Solvay

Legenda:

Stato Chimico BUONO	B
Stato Chimico NON BUONO	NB

In sostanza, nel punto Rosignano Lillatro, la presenza di Mercurio e Tributilstagno (TBT) nelle acque, in concentrazioni superiori ai limiti, determina uno stato chimico NON BUONO come, peraltro, si verifica nella maggior parte dei punti di monitoraggio dell'intera costa toscana.

3. Sedimenti

3.1. Sedimenti – Monitoraggio antecedente al DM 260/2010

Si riportano in questo paragrafo, ai fini di una migliore descrizione della situazione ambientale della zona antistante lo scarico Solvay, i risultati principali del monitoraggio effettuato sulla matrice sedimenti, nel periodo antecedente alla emanazione del DM 260/2010 (ARPAT 2008).
Nella figura seguente sono riportati i punti di prelievo relativi alla campagna 2004 – 2006 e 2007-2008 (indicati in figura come "nuovi")

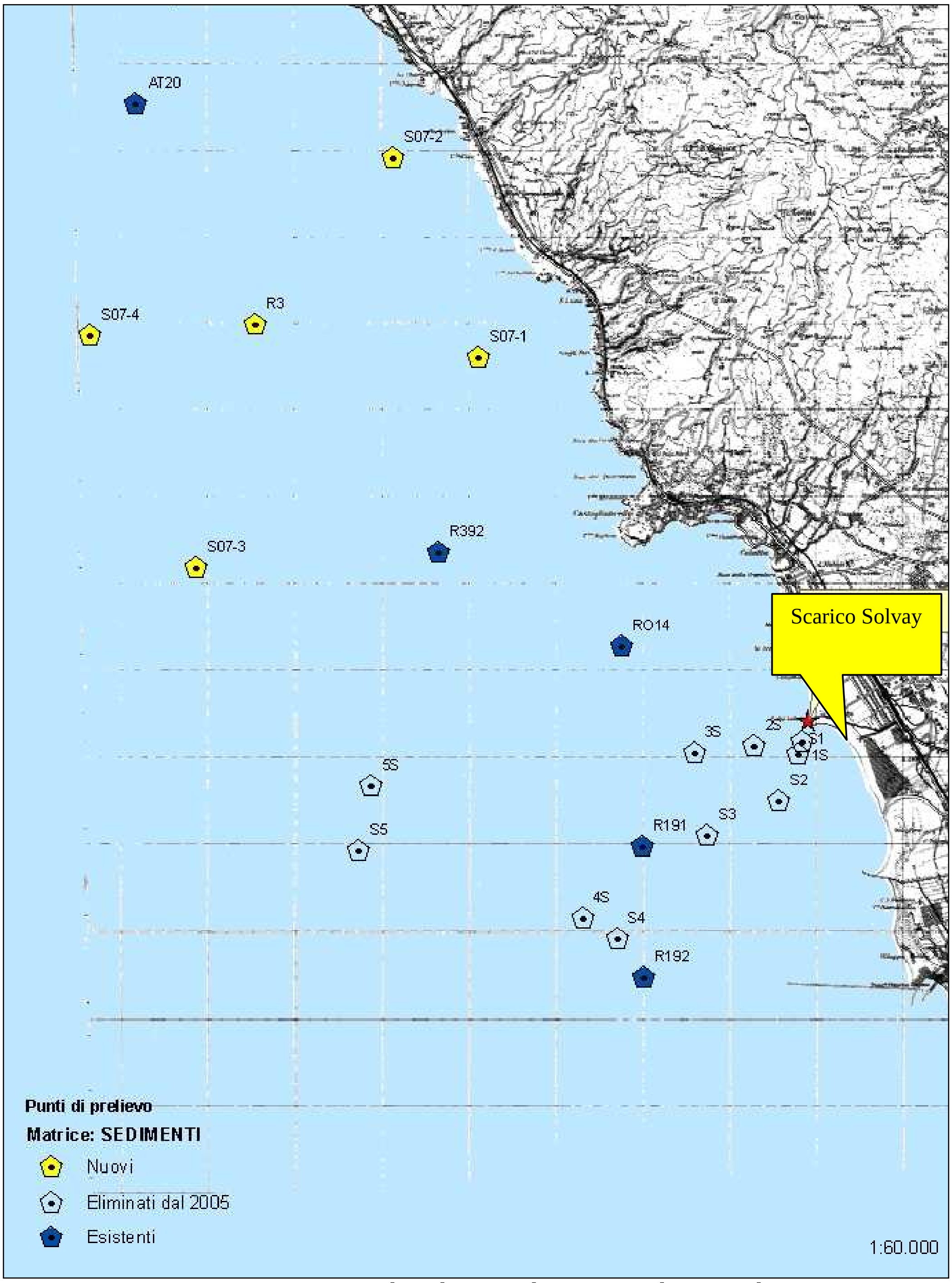


Figura 11 - punti di prelievo per la matrice sedimenti nel 2004-08

Tabella 3 - Granulometria e metalli pesanti nei sedimenti marini dal 2004 al 2007

Stazione	Data	Sabbia	Ghiaia	Peliti	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu
		%			(µg/kg s.s.)						
1S	27/04/04	41,3	54,8	3,9	18.758	152	121.532	540	94.452	6.037	7.992
2S	27/04/04	13,7	0,1	86,1	6.991	841	16.943	406	13.270	25.119	15.758
3S	27/04/04	83,5	0,0	16,5	7.874	249	69.359	413	37.530	8.468	16.033
4S	27/04/04	18,3	1,7	80,0	12.135	378	52.697	698	39.775	19.551	19.438
5S	27/04/04	1,3	0,2	98,5	15.058	543	49.885	871	41.379	31.494	27.471
S1	20/10/04	ND	ND	ND	4.200	884	21.800	493	14.600	42.400	12.700
S2	20/10/04	96,2	0,5	3,3	4.410	312	22.800	227	19.700	9.120	6.980
S3	20/10/04	8,2	0,0	91,8	5.375	660	14.519	396	12.500	27.308	14.615
S4	20/10/04	45,5	3,4	51,1	26.200	258	81.200	1.057	67.800	16.200	15.600
S5	20/10/04	0,6	0,3	99,1	12.115	290	40.192	3.043	41.827	23.173	22.692
RO14	15/05/05	51,9	0,3	47,8	21.111	370	63.982	1.037	47.315	19.907	12.685
R392	15/04/05	4,7	1,1	94,2	17.778	343	57.593	1.343	54.630	27.778	22.685
R191	23/05/05	14,3	1,0	84,7	9.182	482	45.455	645	40.455	24.636	17.545
R192	23/05/05	21,2	1,1	77,7	15.517	138	102.586	259	84.483	12.931	23.966
RO14	10/10/05	60,3	1,1	38,7	21.875	404	67.986	868	50.903	15.764	10.486
RO14	10/10/05	49,2	0,6	50,2	23.718	415	63.205	1.044	49.167	17.821	12.436
R392	10/10/05	3,7	0,3	95,9	21.170	499	61.383	917	49.043	25.319	21.064
R191	10/10/05	3,6	0,2	96,2	14.079	664	25.000	383	22.829	29.934	15.921
R192	10/10/05	32,5	3,7	63,8	18.902	439	85.488	400	78.171	15.366	20.366
RO14 C1	10/10/05	50,8	0,3	48,9	21.607	349	82.143	2.036	69.048	15.536	15.476
RO14 C2	10/10/05	42,6	2,0	55,4	20.571	339	90.714	1.961	79.286	15.071	18.214
R392 C	10/10/05	6,4	1,3	92,4	20.380	382	63.924	3.785	55.443	24.937	28.101
R191 C	10/10/05	7,9	0,3	91,8	15.473	465	38.243	1.412	36.959	16.959	21.149
R192 C	10/10/05	5,8	0,8	93,4	17.558	379	92.442	162	95.814	13.372	26.163
RO14	22/08/06	61,4	1,2	37,4	22.816	728	86.893	1.078	51.942	22.039	15.767
R191	22/08/06	19,9	1,2	78,9	13.158	654	67.105	640	43.684	23.860	19.386
R192	22/08/06	14,0	1,2	84,8	17.371	536	156.701	299	100.515	14.278	33.093
R392	22/08/06	6,0	0,3	93,6	20.700	725	85.000	1.140	57.000	33.150	26.600
RO14	17/10/06	63,7	0,2	36,0	27.549	1.020	103.922	1.090	78.725	24.510	13.627
R191	17/10/06	7,7	0,4	91,9	11.700	880	35.100	800	30.000	29.800	19.100
R192	17/10/06	19,3	2,0	78,7	17.455	695	108.182	236	106.364	24.545	29.723
R392	17/10/06	2,9	1,3	95,8	18.148	895	63.981	287	55.000	35.185	25.463
RO14	16/02/07	51,8	0,4	47,8	21.491	886	75.789	970	59.035	24.386	14.579
R191	16/02/07	51,6	7,4	41,0	17.759	635	119.828	414	87.931	17.069	18.708
R192	16/02/07	21,7	1,9	76,4	11.636	936	44.818	467	36.456	38.364	18.909
R392	16/02/07	4,4	1,2	94,4	17.258	666	78.468	1.677	69.516	31.613	27.823

Per quanto riguarda la granulometria, va osservato che man mano che il moto ondoso diminuisce la sua influenza sulla risospensione delle particelle di sedimento, con l’aumentare della

profondità, la componente fangosa (peliti) diventa predominante sulla composizione granulometrica dei sedimenti di fondo: quindi, più vicino a riva (a profondità di pochi metri) i sedimenti sono prevalentemente sabbiosi, quasi privi della componente fangosa e argillosa, e tali rimangono fino a circa -20m; intorno al limite inferiore del piano infralitorale (-35m) il fango e l'argilla diventano predominanti ed a profondità ancora maggiori costituiscono la quasi totalità del substrato dei fondi mobili.

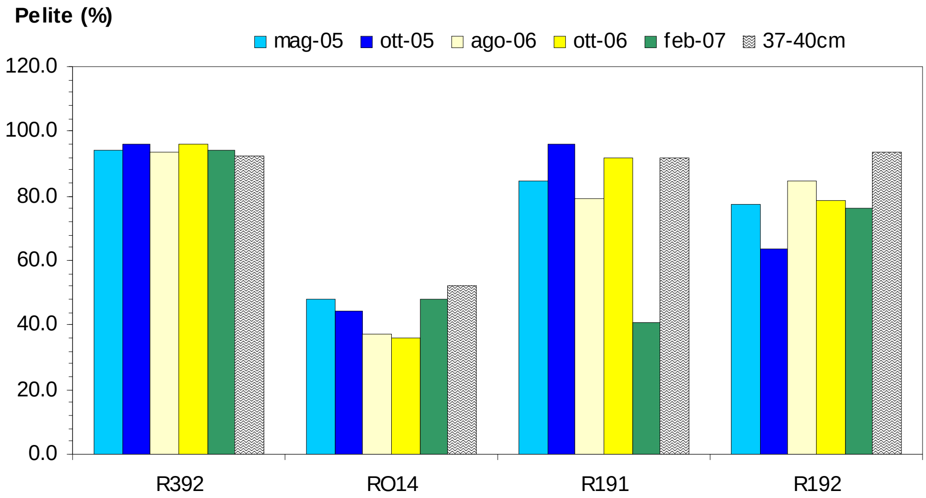


Figura 12 - composizione granulometrica (% pelite) nei sedimenti prelevati dal 2005 al 2007

A questo proposito, Bucci e Di Marco (ANPA – ARPAT 2001) rilevano quanto segue: "I SST rilasciati in mare presentano una granulometria compresa tra 10 e 300 μm, con diametro medio di 20 μm e si depositano sul fondo con una velocità compresa tra 1 e 3 mm/mese in funzione della granulometria. In prima approssimazione, i sedimenti con granulometria >63 μm (sabbie) si depositano entro una distanza dal punto di scarico pari a 40 m, i sedimenti con granulometria <63 μm e >16 μm (materiali fini) si depositano entro una distanza dal punto di scarico pari a 100 m, infine, i sedimenti con granulometria <16 μm (componenti finissime) si depositano entro una distanza dal punto di scarico pari a 3000 m.

Per quanto concerne la presenza di metalli si riporta di seguito la distribuzione statistica delle concentrazioni rilevate, cui è stata aggiunto il limite previsto dal DM 260/2010, con riferimento al periodo 2004-2007.



Figura 13 - diagrammi di distribuzione statistica delle concentrazione di metalli nei sedimenti superficiali: massimo, minimo e media +/- dev. std. (la linea rossa indica il valore limite del DM 260/2010)

3.1.1. L'accumulo nei sedimenti – il problema del mercurio

Ricordando che dal 2007 lo stabilimento Solvay ha sostituito le celle a mercurio con le celle a membrana, con il conseguente miglioramento della qualità dello scarico, si riporta tuttavia, in relazione al problema della presenza di mercurio nei sedimenti antistanti lo scarico, quanto gia evidenziato nel nostro precedente rapporto sul monitoraggio effettuato ai sensi dell'accordo di programma (ARPAT 2008) anche con riferimento a dati di letteratura già allora disponibile.

Nel 1981-82, durante un'indagine sulle caratteristiche chimiche dei sedimenti marini lungo la piattaforma continentale della Toscana (Baldi e Bargagli, 1984) furono trovate concentrazioni elevate di mercurio (tra 2 e 4 mg/kg p.s) nei sedimenti superficiali di tutta la zona compresa tra Rosignano Solvay e Quercianella (vedi Figura sottostante).
Nel 1985-86 nella zona antistante lo scarico Solvay venivano trovate (CIBM, 1987) concentrazioni di mercurio da 0,15 mg/kg p.s., sui bassi fondali vicini allo scarico, fino a 5,6 mg/kg p.s. a 5 Miglia nautiche da riva, con un aumento progressivo in funzione della distanza (a 500m il valore era già >1,4 mg/kg p.s.), mentre prelievi fatti in altre zone (Castiglioncello, Vada, ecc.) evidenziavano concentrazioni di mercurio < 0,5 mg/kg p.s.
Nel 1987-88, campioni di sedimenti marini raccolti in vari punti compresi tra Castiglioncello ed il faro di Vada (Ferrara *et al.*, 1989) confermavano un rapido aumento via via che ci si allontanava dalla costa: a circa 5Miglia al largo di Rosignano Solvay sono stati misurati tra 4,2 e 6,5 mg/kg p.s. di mercurio, mentre vicino allo scarico restavano tra 0,1 e 0,2 mg/kg p.s.

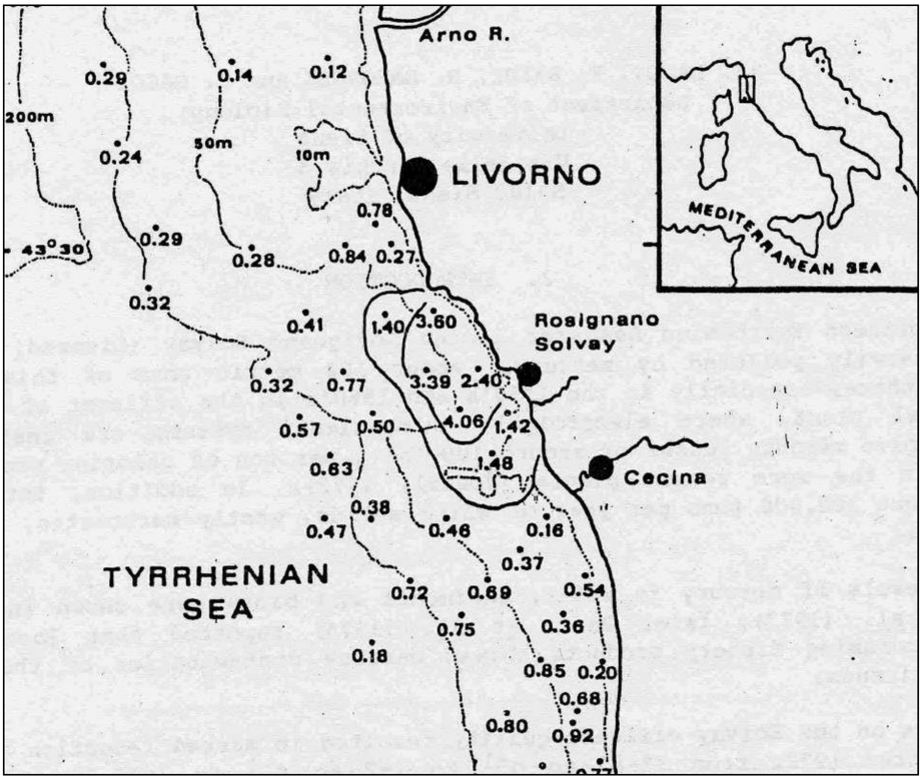
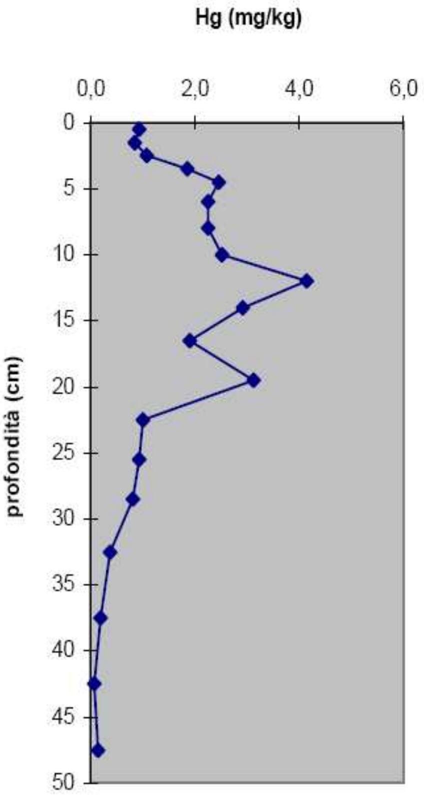


Figura 14 - concentrazioni di mercurio totale (mg/kg p.s.) nei sedimenti superficiali della Toscana (da Baldi e Bargagli, 1984, modificata)

Nel 1982 venne descritta (Baldi e D'Amato, 1986; Bacci *et al.*, 1986) la distribuzione di mercurio in una carota di sedimento presa a 1,5 miglia dalla costa davanti allo scarico della

Solvay. La concentrazione di mercurio risultava bassa (0,05-0,1 mg/kg p.s.) dal fondo della carota (100cm) fino allo strato di circa 40 cm, quindi aumentava fino a quasi 5 mg/kg p.s. nello strato profondo 15-20 cm per poi decrescere fino allo strato di 10cm, quando la concentrazione di circa 2 mg/kg p.s. restava costante per la restante parte superficiale, confermata dal valore misurato nel 1986 a 3-4 cm (CIBM, 1987). Oltre alla concentrazione di mercurio venne misurata quella dei carbonati ($CaCO_3$), che evidenziavano bene l'inizio dell'attività del primo impianto ad ammoniaca per la produzione della soda (1918) con un progressivo aumento a partire dallo strato di circa 60cm. L'aumento di mercurio nei sedimenti si vede solo dopo oltre 20 anni (1940), in conseguenza dell'avvio del nuovo impianto cloro-alcali e si protrae fino agli anni '70 (strato 15-20cm), momento in cui, come si è detto, iniziarono ad entrare in funzione i sistemi di abbattimento sui reflui industriali, che permisero la successiva diminuzione, ma non la completa eliminazione, con una presenza del metallo ancora alta a metà anni '80: è da notare che questa ricostruzione temporale (non avvalorata da misure di datazione con radioisotopi) porterebbe a considerare un tasso di sedimentazione abbastanza costante nel tempo, valutato intorno a 0,8 cm/anno (Bacci *et al*., 1986). L'andamento della percentuale di carbonato, simile a quello della contaminazione da mercurio, indicava che il mercurio derivava dall'industria Solvay.
Nel 2001, l'Istituto Centrale per la Ricerca Applicata al Mare (ICRAM), su richiesta del Ministero dell'Ambiente e per la Tutela del Territorio (MATT), condusse un'indagine sui sedimenti marini dalla foce del fiume Cecina ad Antignano, ripetendola nel 2002. I risultati evidenziarono (ICRAM, 2001; Mugnai *et al*., 2002) la presenza di concentrazioni di mercurio elevate allontanandosi da Rosignano Solvay verso il largo ed in direzione NW fino ad un massimo, nei sedimenti superficiali (0-3 cm), di quasi 2 mg/kg p.s. in una zona a 8 miglia dalla costa di Quercianella (punto S8 1,91 mg/kg p.s.), mentre diminuivano rapidamente verso Vada e Cecina (0,3-0,1 mg/kg p.s.). Nello stesso studio, furono effettuati prelievi anche di strati a 3-5cm e 13-16cm, che mostrarono valori sensibilmente più elevati di quello superficiale, soprattutto nella zona a NW dello scarico: S8 da 1,91 a 2,19 (3-5cm) a 3,32 mg/kg p.s. (13-16 cm).
Sempre nel 2001, è stato ripetuto il carotaggio, fino a 50 cm, dello stesso punto scelto nel 1982 (denominato RO14), per avere una utile base di confronto: l'andamento del mercurio risultò simile a quello mostrato dai risultati dello studio precedente (Figura 15) mostrando un progressivo aumento a partire dallo strato di 40-45cm (0,1 mg/kg p.s.) fino a trovare valori molto elevati (3-4 mg/kg p.s.), anche se inferiori a quelli del 1982 nello strato tra 12 e 27 cm, per poi mostrare un primo calo fino a ca. 5cm (2 mg/kg p.s.) ed uno successivo nello strato più superficiale (0,95 mg/kg p.s.). Quest'ultima diminuzione delle concentrazioni di mercurio è avvenuta in 15 anni (tra 1986 e 2001) e farebbe supporre un tasso di accumulo molto inferiore ai precedenti (0,2-0,3 cm/anno). Se ipotizziamo che la causa principale dell'apporto di materiale solido in questa zona sia lo scarico Solvay, una sua diminuzione (per esempio, dovuta a modifiche dell'idrodinamica locale o a miglioramenti nelle tecniche di trattamento dei reflui e dei cicli produttivi) comporta ovviamente, da una parte, un calo nei valori assoluti di accumulo di nuovi sedimenti e, dall'altra, un aumento relativo della componente particellata di provenienza naturale e non contaminata, dando un effetto di "diluizione" del carico inquinante.
Dall'esame del profilo della carota RO14, veniva, inoltre, messo in evidenza il differente comportamento di due gruppi di elementi: da un lato Al, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn mostravano una relazione inversa con i carbonati, al contrario di Hg, Cd e As, che erano direttamente correlati con la quantità dei carbonati stessi. Inoltre, attraverso la normalizzazione con Al, che è un elemento difficilmente derivante da fonti di inquinamento antropico e generalmente legato alla frazione fine del sedimento, si osservavano (Figura 15) andamenti simili all'interno di questi 2 gruppi, che indicavano (ICRAM, 2001) la presenza di fattori soprattutto naturali per i primi (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) ed un arricchimento antropico per gli altri (Hg, Cd e As).

Nel 2002 il CNR, in collaborazione con ARPAT, approfondì l'indagine sulla contaminazione dei fondali tra il pontile della Solvay (a Sud dello scarico) e Caletta (a Nord dello scarico). I risultati evidenziarono (Scerbo *et al.*, 2004), ancora una volta, che nella zona a Nord vi erano concentrazioni di mercurio nettamente superiori rispetto alle altre (scarico e pontile) e che vi era un aumento dalla costa verso il largo e dallo strato superficiale (0-3cm) verso quello sottostante (50 cm) dei sedimenti prelevati, fino a 4,4 mg/kg p.s.
In questo stesso periodo (2001-2004), inoltre, è stato avviato il primo triennio del nuovo programma nazionale di monitoraggio marino costiero (ex L. 979/82), finanziato dal MATT e coordinato da ICRAM e APAT, che prevedeva, per la prima volta in Italia, anche il controllo della contaminazione dei sedimenti marini superficiali. In quest'ambito, ARPAT, incaricata dalla Regione Toscana, ha iniziato a raccogliere ulteriori dati su questo tratto di mare, avendo individuato una zona a Sud di Antignano (AT20 a 2000m da costa), una al largo (3000 m da costa) del pontile Solvay (RL30) ed una di fronte a Marina di Cecina (CS36 a 3600 m da costa). I risultati (ARPAT, 2005) di questi primi anni (il controllo prosegue tutt'oggi) confermarono le concentrazioni elevate di mercurio (1,9-3,2 mg/kg p.s.) già rilevate da ICRAM nella zona a NW dello scarico (tra Quercianella e Castiglioncello) ad una certa distanza dalla costa, così come quelle via via calanti allontanandosi verso Sud dallo scarico (RL30 0,3-0,7 mg/kg p.s. e CS36 0,1-0,5 mg/kg p.s.).



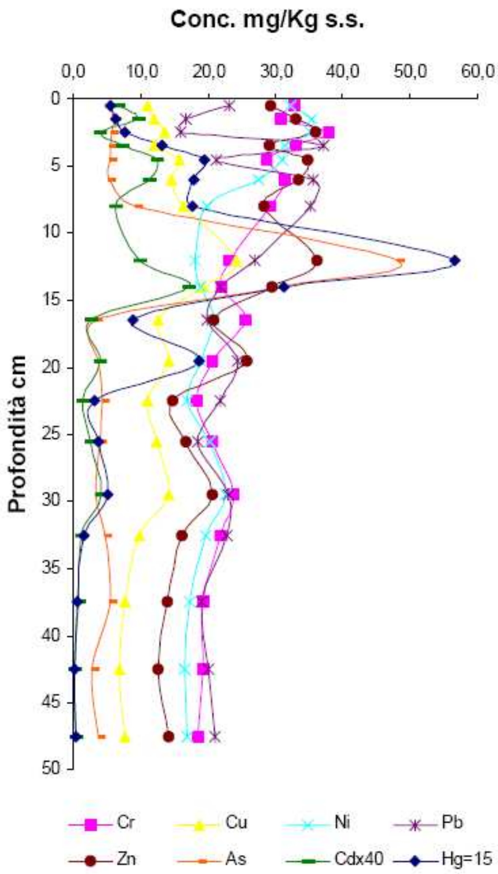


Figura 15 - Profilo verticale lungo la carota RO14 delle concentrazioni di mercurio (a sinistra) e di tutti i metalli normalizzati rispetto ad Al (a destra) (da ICRAM 2001).

Nel 2004 è stato avviato un progetto Interreg IIIA Sardegna-Corsica-Toscana per il

"Monitoraggio della qualità delle acque e dell'ambiente marino" (MONIQUA), nel quale, per la parte toscana (Provincia di Livorno), è stata coinvolta ARPAT, attivando una linea di ricerca sui "Traccianti di contaminazione dei fondali marini". In quest'ambito sono stati effettuati prelievi (2004-06) di sedimenti superficiali marini (e misure di bioaccumulo nei mitili) in una vasta zona di mare compresa tra la foce dell'Arno, le Secche della Meloria e Rosignano Solvay, per valutare le possibili fonti di contaminazione (fluviale, portuale e industriale) dell'ambiente marino.
I risultati mostrano (ARPAT, 2006b) che le concentrazioni di mercurio vanno aumentando procedendo verso NW a partire da Rosignano Solvay fino alla zona a SE di Quercianella, dove si ha il livello massimo (3,8 mg/kg p.s.), per poi diminuire da Antignano fino alle Secche della Meloria (Figura 16). Una distribuzione analoga, anche se con differenze meno pronunciate, viene mostrata dalla concentrazioni di cadmio, mentre piombo e rame appaiono più abbondanti, nel settore meridionale, proprio nelle vicinanze dello scarico Solvay. Per tutti questi elementi (Hg, Cd, Pb e Cu) viene individuata una chiara origine antropica e, per il solo mercurio, la provenienza è l'impianto cloro-soda della Solvay.

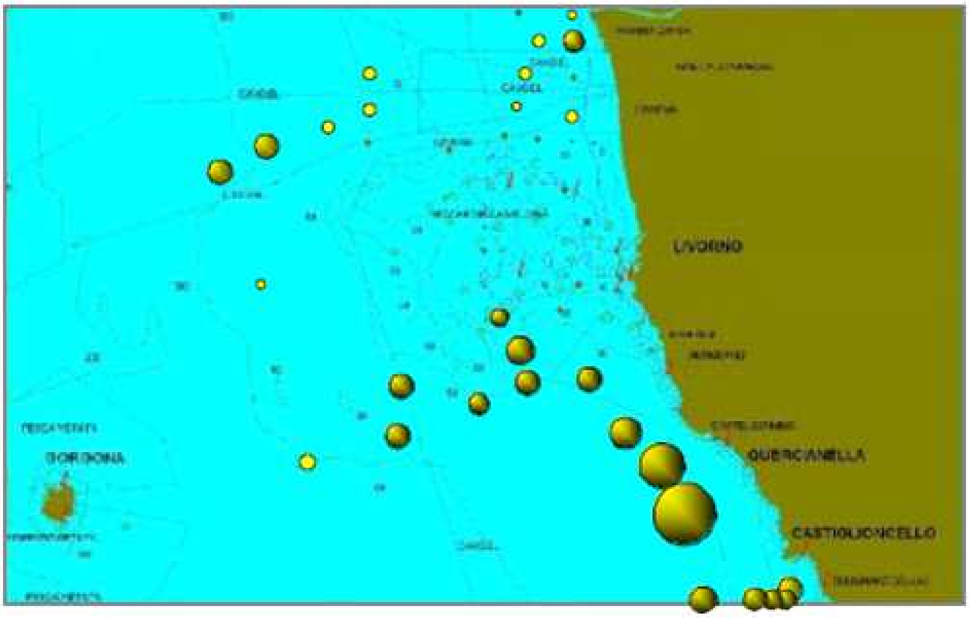


Figura 16 - Distribuzione del mercurio nei sedimenti superficiali dell'area di studio del progetto MONIQUA (da ARPAT, 2006)

Infatti, da studi sulla circolazione delle acque (Astraldi e Gasparini, 1986 a, 1986 b e 1992; Leoni *et al*., 1992; Astraldi *et al.* 1995), nella zona di mare prospiciente le coste della Toscana, divisa dalla piattaforma elbana in acque del Mar Ligure a Nord e del Tirreno a Sud, si osservano correnti superficiali dirette verso Nord. Questa circolazione generale (più intensa in inverno-primavera e quasi inversa in estate) è causata, in primo luogo, dalla differenza di temperatura tra le acque liguri (più fredda) e le tirreniche (calde) e dalla presenza del Canale di Corsica, la cui stretta soglia (a ca. 400 m di profondità) non permette scambi al di sotto degli strati intermedi. Lungo la costa toscana, le correnti dirette verso Nord Ovest mostrano frequenti movimenti circolari in senso antiorario (vortici ciclonici), determinati dalla morfologia e batimetria costiera e dalla direzione dei venti prevalenti (III quadrante), che "*inducono fenomeni di ricircolazione delle acque in una stessa zona per lunghi periodi, favorendo la sedimentazione anche del particellato più fine*" (Leoni *et al*., 1995). In particolare, nel sottobacino del Mar Ligure, delimitato a Nord dalle Secche della Meloria ed a Sud dall'Isola d'Elba, si instaura spesso un vortice ciclonico all'altezza del promontorio di Calafuria, tra Secche della Meloria e Secche di

Vada, che influenza il trasporto solido di tutto questo tratto, accumulandovi il particellato proveniente dalla zona di Rosignano.

Per avere un quadro complessivo delle informazioni disponibili sulla contaminazione dei fondali della zona compresa tra Cecina e Livorno, sono stati raccolti e rielaborati tutti i dati provenienti dalle indagini di ICRAM (ICRAM, 2001; Mugnai *et al*., 2002), da quelle svolte per il progetto MONIQUA (ARPAT, 2006b), in collaborazione tra ARPAT e CNR, dal programma di monitoraggio marino costiero della Regione Toscana (ARPAT, 2005, 2006a, 2007) e dalle attività di monitoraggio svolte in relazione all'Accordo di programma del 2003.
Il risultato finale, rappresentato nella figura seguente, tiene conto, con una legenda in scala di colori appropriata, del valore di LCB per il mercurio (0,3 mg/kg s.s.), dell'LCL (0,8 mg/kg s.s.) e del livello di contaminazione attuale (1 mg/kg s.s.) attribuibile alla presenza dello scarico Solvay per il punto RO14, già indicato da ICRAM (ICRAM, 2001).

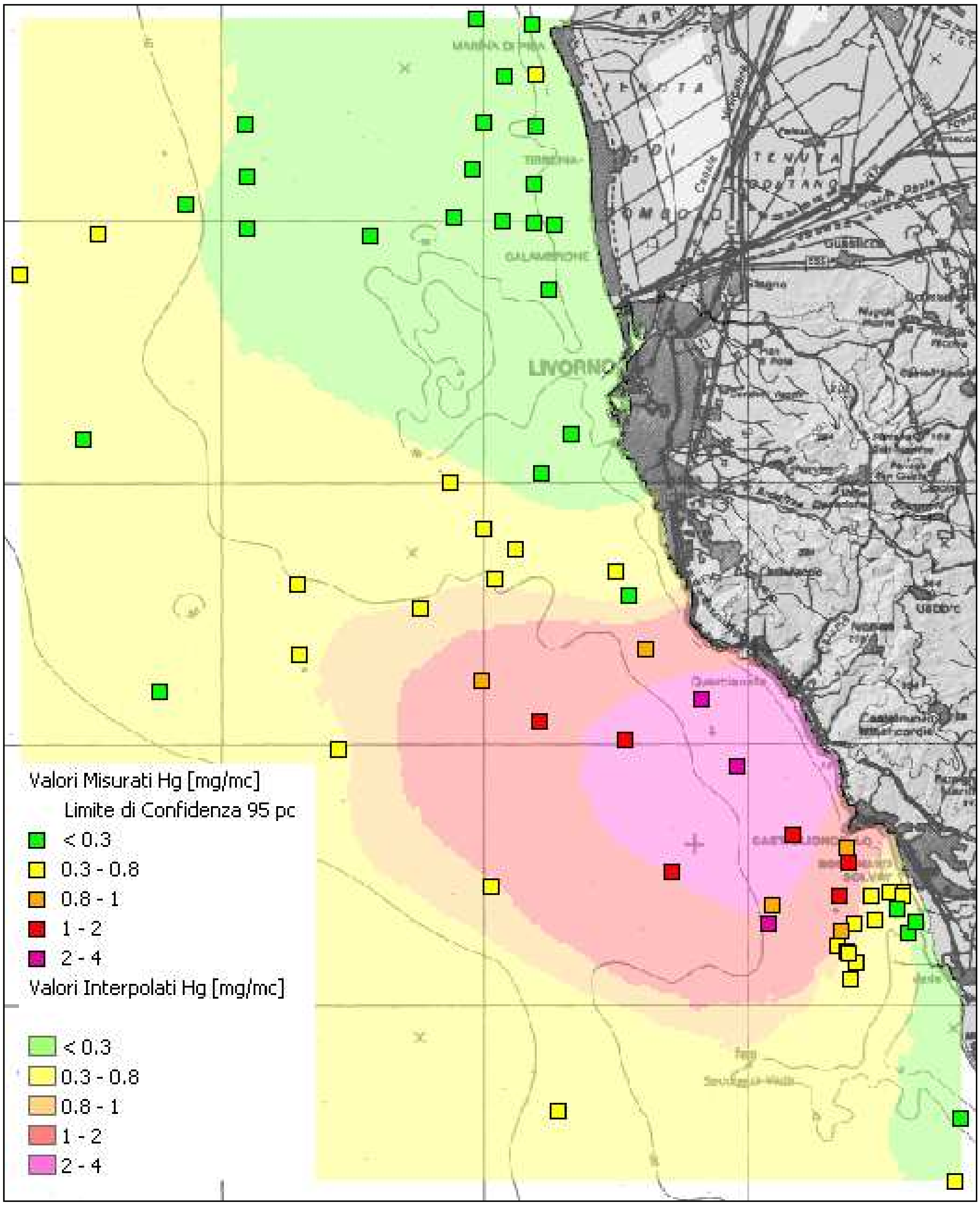


Figura 17 - distribuzione delle concentrazioni di mercurio (mg/kg s.s.) nei sedimenti marini superficiali (strato 0-3cm) compresi tra la foce dell'Arno e del Cecina: dati 2001-07

L'areale interessato da concentrazioni di mercurio nei sedimenti superficiali superiori a 0,8 mg/kg s.s. (tramite interpolazione kriging) è risultato pari a 258 km², quello con concentrazioni superiori a 1 mg/kg s.s. è di circa 191 km² e quello con i livelli più elevati (2-4 mg/kg s.s.) di 64 km². Questi stessi areali corrispondono ad un volume di sedimenti sicuramente contaminati (>1 mg/kg s.s.) di circa 5.730.000 m³ (considerando il solo strato superficiali di 3 cm), ai quali se ne dovrebbero aggiungere almeno altri 38.200.000 m³, relativi agli strati sottostanti fino a ca. 25 cm (nella carota RO14 di ICRAM si arriva a 1 mg/kg s.s. nello strato 24-27cm), dove il mercurio si è accumulato nel corso del tempo.

Tale massa di sedimenti contaminati è il risultato dei continui apporti di materiali particellati da parte dello scarico Solvay, che, nel corso degli anni (dal 1940), sia pure con livelli di contaminazione diversi nel tempo, ha riversato in mare quasi 13.000.000 di tonnellate solidi sospesi (stimando una portata di 200.000 t/anno fino al 2001 ed una di circa 130.000 tra 2001 e 2006). Questi consistenti apporti, costituiti in gran parte da particelle fini (carbonati) che tendono a rimanere in sospensione più a lungo e, quindi, vengono trasportati a maggiori distanze dal punto di immissione, possono giustificare gli elevati tassi di sedimentazione di tutta la zona. Infatti, se consideriamo che in altre zone del Tirreno, in un ambiente di piattaforma continentale con sedimentazione continua e indisturbata, è stato recentemente stimato (Iorio *et al*. 2007) un accumulo di sedimenti inferiore a 0,15 cm/anno, il contributo dello scarico Solvay dovrebbe essere da solo equivalente a tutti gli altri apporti naturali, comportando un accumulo di 0,3 cm/anno, come precedentemente indicato. Inoltre, il maggior tasso di sedimentazione (>0,8 cm/anno) stimato nel periodo 1940-1987, potrebbe essere dovuto ad un maggior carico di materiali in sospensione rilasciato in mare dallo scarico Solvay in quel periodo.

3.2. Sedimenti – Monitoraggio DM 260/2010

Nella tabella che segue sono riportati gli analiti ricercati nei campioni di sedimento:

Tabella 4 – analisi effettuate sul sedimento - campionamento effettuato con Box corer

	Sostanze	DM 260/2010 tab. 2/A	DM 260/2010 tab. 3/B
Metalli	Cadmio, nichel, piombo mercurio	X	
	Arsenico, cromo totale		X
	Cromo VI		X
IPA	Antracene, Fluorantene, Naftalene, Benzo(a)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene,	X	
	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)		X
Composti Organostannici	Tributilstagno e Trifenilstagno	X	
Pesticidi clorurati	HCB (esaclorobenzene)	X	
	α-HCH, β-HCH, γ-HCH (esaclorocicloesano)	X	
	DDT , DDD, DDE (somma isomeri 2,4- e 4,4-)	X	
	Aldrin, Dieldrin	X	
PCB	PCB totali **		X
Diossine	PCDD+PCDF+PCB diossina simili***		X
* sommatoria congeneri 28, 52, 77, 81, 95, 99, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 156, 157, 167, 169, 170, 177, 180, 183, 187, 189.			
** sommatoria congeneri 28, 52, 77, 81, 101, 118, 126, 128, 138, 153, 156, 169, 180.			
*** sommatoria congeneri 77, 81, 118, 126, 156, 169, 185, 105, 114, 123, 157, 167.			
° sommatoria congeneri 28,47,99,100,153,154			

Il DM 260/10 per stabilire la buona qualità dello stato chimico ed ecologico, prevede, fatto salvo quanto previsto al punto A.2.6.1 dello stesso decreto, il rispetto dei limiti previsti nelle tabelle 2/A e 1/B o 3/B.
Nella tabella che segue si riportano, per il punto di prelievo Rosignano Lillatro, solo gli analiti fra quelli sopra indicati che hanno presentato, ad eccezione del piombo, il superamento dei rispettivi limiti.
Si precisa che il punto Rosignano Lillatro, uno dei due punti ufficiali del corpo idrico Costa del Cecina, è posizionato a Nord Ovest (direzione correnti prevalenti) rispetto allo scarico Solvay e corrisponde al punto R014, delle varie campagne di monitoraggio effettuate in precedenza (vedi § 3.1).

Rosignano Lillatro sedimenti	As (Tab 3B)	Cr tot (Tab 3B)	Cd (Tab 2A)	Ni (Tab 2A)	Pb (Tab 2A)	Hg (Tab 2A)
DM 260/10 Valore limite medio annuo SQA – MA mg/kg ss	**12**	**50**	**0,3**	**30**	**30**	**0,3**
Limite con tolleranza di legge (20%) mg/kgss	**14,4**	**60**	**0,36**	**36**	**36**	**0,36**
2002	**15,54**	**93,9**	0,15	**84,8**	11,8	0,31
2003	**19,21**	**110,5**	0,17	**75,8**	13,1	**0,70**
2004	**13,60**	**77,1**	0,05	**74,1**	12,7	0,33
2005	**17,44**	**92,6**	0,13	**64,8**	12,8	**0,55**
2006	**19,38**	**109,8**	**0,60**	**95,5**	19,2	**0,73**
2007	**21,49**	**75,78**	**0,88**	**59,03**	24,38	**0,97**
2010	**23,00**	**86,0**	**1,70**	**52,0**	13,0	**1,10**
2011	**18,00**	**61,0**	**0,40**	**44,0**	12,0	**0,80**
2012	**28,50**	**94,0**	**0,50**	**71,5**	16,0	**2,00**

Tabella 5 – Rosignano Lillatro - analisi effettuate sul sedimento - elementi che superano i limiti tab 2/A e 3/B DM 260/10.

La tabella evidenzia come, ad esclusione del piombo, risulta sostanzialmente il superamento dei limiti previsti per tutti gli altri metalli.

Per il mercurio, in particolare, si registra un trend in crescita negli anni, fra il 2002 e il 2012, sul quale va comunque rilevato che

- il campione di sedimento viene prelevato con box corer selezionando la parte del materiale prelevato compresa nei 3 cm più vicini alla superficie; tenendo conto che, indicativamente, il tasso di sedimentazione dei solidi sospesi è stimato in circa 3 mm/anno (vedi punto 3.1.1), l'aliquota corrispondente a 3 cm è rappresentativa di un periodo di circa 10 anni;
- il punto di campionamento viene individuato in mare con sistemi di navigazione GPS; la successiva operazione di prelievo non permette però il posizionamento su un'identica verticale di prelievo, ma in un intorno dello stesso punto, a causa della profondità e delle condizioni meteomarine;
- nel periodo di riferimento (2002-2012) sono state utilizzate le migliori tecniche analitiche al momento disponibili che, tuttavia, si sono evolute negli anni (AAS, ICP-OES, amalgama).

Ciò premesso, il proseguimento del monitoraggio permetterà di effettuare una verifica dell'andamento del trend.

La classificazione delle acque, sulla base dei dati di cui sopra, porta pertanto al *mancato* raggiungimento dello stato BUONO.

L'esame della tabella sottostante mostra tuttavia che questi superamenti si verificano generalmente anche in molti altri punti di monitoraggio.

Tabella 6 –Corpi idrici della Toscana – anno 2012 – Sedimenti - *Metalli appartenenti all'elenco di priorità*

Corpo idrico	Stazione	Sedimento (Tab. 2/A) SQA-MA mg/kg ss con margine di tolleranza del 20% previsto dal DM 260/10			
		Cd	Ni	Pb	Hg
		0,36	36	36	0,36
Costa Versilia	Marina di Carrara	0,25	62	16	<0,2
Costa del Serchio	Nettuno	0,25	68,0	16	<0,2
Costa Pisana	Fiume Morto	0,20	70	17	<0,2
Costa Livornese	Livorno	0,35	52	23	0,35
Costa Livornese	Antignano	0,40	75	27	1,65
Costa del Cecina	**Rosignano Lillatro**	0,50	72	16	2,00
Costa del Cecina	Mar. Castagneto	0,35	124	13	0,15
Costa Piombino	Marina di Salivoli	0,60	73	39	0,30
Costa Follonica	Carbonifera	0,40	53	25	0,55
Costa Punt'Ala	Foce Bruna	0,35	50	19	0,45
Costa Ombrone	Foce Ombrone	0,30	53	19	0,40
Costa dell'Uccellina	Cala di Forno	0,30	53	18	0,70
Costa Albegna	Foce Albegna	0,35	51	19	1,05
Costa dell'Argentario	Porto S. Stefano	0,35	47	26	1,25
Costa Burano	Ansedonia	0,30	28	31	1,75
Costa Arcipelago	Elba Nord	0,35	78	33	0,23
Costa Arcipelago	Mola (Elba sud)	1,00	119	69	0,31
Costa Arcipelago	Montecristo	0,25	20	16	<0,2
Costa Arcipelago	Capraia	0,20	13	12	0,10

In rosso: casi di superamento della soglia prevista, per i sedimenti è stato tenuto conto del "margine di tolleranza del 20%" previsto dal DM 260/2010.

E' opportuno ricordare che, in relazione alla qualità ecologica, la tabella 4.5/a del DM 260/10 prevede, per gli elementi chimici a sostegno, la conformità "allo standard di qualità ambientale di cui alla tab. 1/B o 3/B, lettera A.2.6 punto 2" del DM 260/2010.

Si precisa altresì che sono in corso indagini al fine di stabilire i valori di fondo naturali della costa toscana per i principali inquinanti presenti nei sedimenti e nelle acque al fine di sostituire eventualmente i valori limite presenti nelle tabelle 1/A, 2/A, 1/B e 3/B con le rispettive concentrazioni del fondo naturale.

Per completezza si riporta di seguito anche la tabella relativa agli altri analiti:

Tabella 7 – Corpi Idrici della Toscana - analisi effettuate sul sedimento anno 2012

Monitoraggio	Corpo idrico	Stazione	Sedimento (Tab. 2/A)						
			n°	Benzo [a] pirene	Benzo [b] fluorantene	Benzo [ghi] perilene	Benzo [k] fluorantene	Fluorantene	Esacloro benzene
				µg/kg					
				SQA-MA					
				36	48	66	24	132	0,48
O	Costa Versilia	Marina di Carrara	1	15	15	12	<10	14	<0,1
S	Costa del Serchio	Nettuno	1	58	13	11	11	11	<0,1
O	Costa Pisana	Fiume Morto	1	180	12	<10	<10	<10	<0,1
S	Costa Livornese	Livorno	2	120	135	93,5	66,5	180	<0,1
S	Costa Livornese	Antignano	1	52	59	47	27	78	0,3
S	**Costa del Cecina**	**Rosignano Lillatro**	**1**	**11**	**11**	**<10**	**<10**	**12**	**2,2**
	Costa del Cecina	Mar. Castagneto	1	71	12	<10	<10	>10	<0.1
S	Costa Piombino	Marina di Salivoli	1	38	47	31	22	61	<0,1
O	Costa Follonica	Carbonifera	2	17,9	24,8	15,9	10,9	29,8	<0,1
S	Costa Punt'Ala	Foce Bruna	2	<10	12	<10	<10	10	<0,1
S	Costa Ombrone	Foce Ombrone	1	<10	<10	<10	<10	<10	<0,1
S	Costa dell'Uccelina	Cala di Forno	2	<10	11,5	<10	<10	10	<0,1
S	Costa Albegna	Foce Albegna	1	<10	<10	<10	<10	<10	<0,1
S	Costa dell'Argentario	Porto S. Stefano	2	<10	15	<10	<10	11,5	<0,1
S	Costa Burano	Ansedonia	1	<10	12	<10	<10	<10	<0,1
S	Costa Arcipelago	Elba Nord		cnp	cnp	cnp	cnp	cnp	<0,1
S	Costa Arcipelago	Mola (Elba sud)	2	37	48,5	35	30	48,5	<0,1
	Costa Arcipelago	Montecristo	2	<10	13,5	<10	<10	<10	<0,1

In rosso: casi di superamento della soglia prevista, per i sedimenti è stato tenuto conto del "margine di tolleranza del 20%" previsto dal DM 260/2010.

Cnp = campione non pervenuto

Sulla base dei dati ottenuti nel 2011 in relazione ai superamenti dei metalli appartenenti alle tabelle 2/A e 3/B, è stato ritenuto opportuno, in accordo con la Regione, effettuare un controllo sulle alterazioni riscontrate tramite saggi biologici per evidenziare eventuali effetti ecotossicologici a breve e lungo termine[2].

[2] I test tossicologici vengono effettuati per poter valutare l'effetto dei contaminanti sulla componente bentonica e sulla colonna d'acqua. Per l'interpretazione dei risultati, si parla di Tossicità Acuta in caso di effetti avversi che si manifestano in un breve tempo (non superiore ad un terzo del tempo medio tra nascita e raggiungimento della maturità sessuale. La Tossicità Cronica invece è relativa ad effetti avversi che si manifestano dopo l'esposizione ad una sostanza per un periodo > 50 % vita dell'organismo.

Questo studio integrativo ha utilizzato organismi test scelti in modo da poter eseguire analisi sul sedimento tal quale e sull'elutriato al fine di valutare la presenza di sostanze tossiche idrosolubili. Gli organismi scelti appartengono a tre livelli trofici differenti: saprofiti (*Vibrio fischeri*), produttori primari (*Phaeodactylum tricornutum*) e filtratori (*Brachinus plicatilis*), come richiesto dalla normativa. I risultati dell'indagine sono riepilogati nella tabella seguente.

Tabella 8 – *Risultati test di tossicità acuta eseguiti nelle 14 stazioni*

Stazione	***Test acuto***							***Test cronico***
	***Vibrio fischeri* (fase liquida)**		***Vibrio fischeri* (fase solida)**	***Brachinus plicatilis***		***Phaeodactylum tricornutum***		***Artemia. franciscana***
	2012	***2013***	***2012***	***2012***	***2013***	***2012***	***2013***	***2013***
Marina di Carrara	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 96,4%	Assenza di tossicità	
Nettuno	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 96%	EC_{10} = 98,8% $EC_{20} \geq$ 90% $EC_{5}0$ = 111,9%	
Fiume Morto	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 97,3%	Assenza di tossicità	
Livorno	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 97,9%	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità
Rosignano Lillatro	**Assenza di tossicità**	**Assenza di tossicità**	**STI<1**	**Assenza di tossicità**	**Assenza di tossicità**	**EC_{20}= 97,1%**	**Assenza di tossicità**	**Assenza di tossicità**
Marina di Salivoli	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	
Carbonifera	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 95,9%	Assenza di tossicità	
Foce Bruna	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 90,92%	EC_{10} = 99,3% $EC_{20} \geq$ 90% EC_{50} = 112,6%	
Foce Ombrone	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{10} = 97,4% $EC_{20} \geq$ 90% EC_{50} = 110,5%	
Cala di Forno	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 97,1%	EC_{10} = 97,4% $EC_{20} \geq$ 90% EC_{50} = 110,4%	
Foce Albegna	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 80,21% EC_{50}= 121,75%	Assenza di tossicità	
Porto S. Stefano	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 100%	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità
Ansedonia	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC_{20}= 89,62% EC_{50}= 135,77%	Assenza di tossicità	
Mola (Elba sud)	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	STI<1	Assenza di tossicità	Assenza di tossicità	EC20= 85,4% EC50= 235,2%	EC_{10} = 97,9% $EC_{20} \geq$ 90% EC_{50} = 111%	Assenza di tossicità

I saggi di tossicità acuta effettuati con *Vibrio fischeri* sia sull'elutriato che sul sedimento tal quale, sono risultati negativi in tutti i campioni analizzati e lo stesso risultato è stato evidenziato con *B. plicatilis*.
L'organismo che si è rivelato più sensibile è stata l'alga unicellulare *P. tricornutum*: con il saggio algale, la tossicità è stata evidenziata nel 2012 soltanto in tre campioni Ansedonia, Foce Albegna e Elba Sud (Mola). In questi campioni è stata riscontrata tossicità di grado medio, la EC50 infatti è risultata superiore al 100% e la EC20<90%; da sottolineare, tuttavia che i tre campioni, soprattutto quello prelevato ad Ansedonia, risultano al limite tra la classe con tossicità media e quella con tossicità assente o trascurabile. Nel 2013 la tossicità è risultata assente anche per questo organismo.

4. Biota

4.1. Biota – Monitoraggio antecedente al DM 260/2010

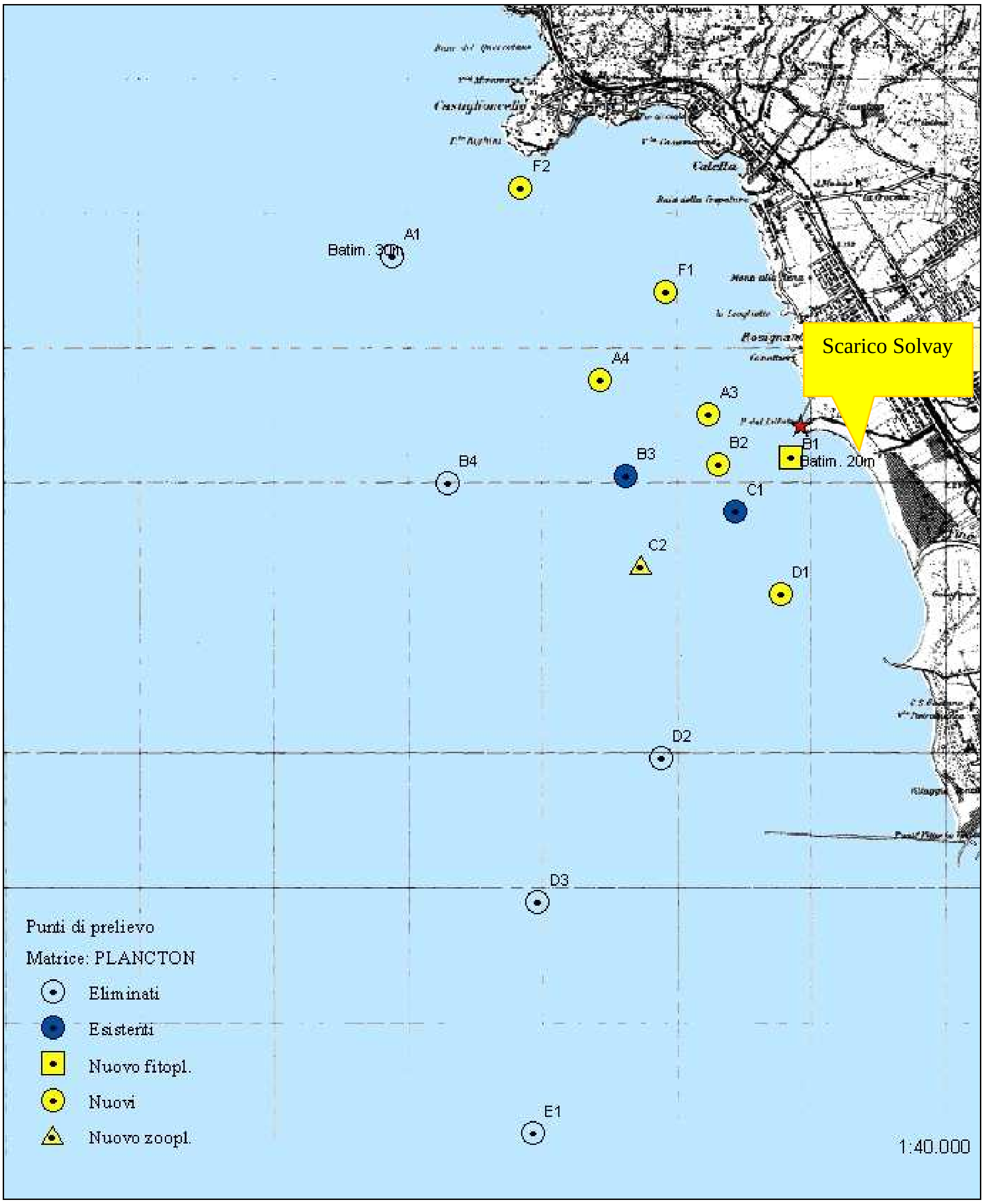


Figura 18 - punti di prelievo per la matrice plancton nel 2004-08

4.1.1. Fitoplancton

L'analisi quali-quantitativa del popolamento fitoplanctonico dell'area in esame ha permesso di identificare in quattro anni di monitoraggio 295 *taxa*, di cui 116 diatomee, 104 dinoflagellati e 75 di "*altro fitoplancton*", in tabella 9, suddiviso nelle varie classi che lo compongono. In

particolare, l'anno 2005 ha permesso di identificare un numero maggiore di taxa, soprattutto a livello di dinoflagellati.

Tabella 9 - Taxa rinvenuti nell'area in esame dal 2004-08 e nei singoli periodi di indagine

Classe	2004	2005	2006	2007-2008	2004-2008
Diatomee	60	87	66	72	116
Dinoflagellati	50	69	47	42	104
Chlorophyceae	6	6	2	4	11
Chrysophyceae	4	5	2	1	5
Cryptophyceae	3	3	1	0	3
Cyanophyceae	3	5	3	4	6
Ebriidea	1	1	0	1	1
Euglenophyceae	4	3	3	3	6
Dictyophyceae	6	6	5	3	9
Prasinophyceae	3	5	3	3	7
Prymnesiophyceae Coccolitoforidi	9	14	7	13	21
Prymnesiophyceae altro	1	1	2	2	3
Altro	41	51	30	35	75
Totale	**151**	**207**	**143**	**149**	**295**

Dall'analisi dei dati emerge che tutte le stazioni, comprese le stazioni usate come controllo, mostrano una riduzione dalla densità fitoplanctonica *(fig. 19)*: in particolare dal 2006 i valori medi di densità fitoplanctonica per ciascuna stazione indagata non superano le 20.000 cell/L (*Fig.20*); tale riduzione è imputabile, in generale, ad un minore quantitativo di *altro fitoplancton.*
All'inizio del programma di monitoraggio, 2004, questo raggruppamento eterogeneo di organismi risultava essere molto abbondante soprattutto nei periodi estivi durante il quale si assisteva soprattutto in alcune stazioni come B1, C1, D2 ad una vera e propria fioritura di criptoficee, o di cianoficee.
Le diatomee invece, mostrano una maggiore abbondanza durante i periodi primaverili o autunnali e dal 2006 diventano la componente più abbondante dell'intero popolamento.
Si nota però che stazioni poste più a nord come F1, B4, A1 e lo stesso controllo AT01 mostrano un'alta densità fitoplanctonica.
Al momento non sembra quindi esserci una reale relazione tra i parametri indagati e la profondità delle stazioni o la loro lontananza dalla costa o dal punto di scarico.
Anche le stazioni C1, D2, D3, E1, poste, a sud di Punta Lillatro, negli anni precendenti al 2006, hanno mostrato alte concentrazioni fitoplanctoniche, dovute però all'apporto di acqua dolce da parte del fiume Fine, come dimostrano la presenza di *Crucigenia sp., Scenedesmus sp.* e cianobatteri.
In generale, i risultati dell'analisi quali-quantitativa permettono di stabilire che il popolamento fitoplanctonico dell'area indagata è caratterizzato da valori di densità cellulare riconducibili alle condizioni di oligotrofia delle acque dell'Alto Tirreno e del Mar Ligure, quindi la situazione non sembra essere condizionata dalla presenza dello stabilimento.

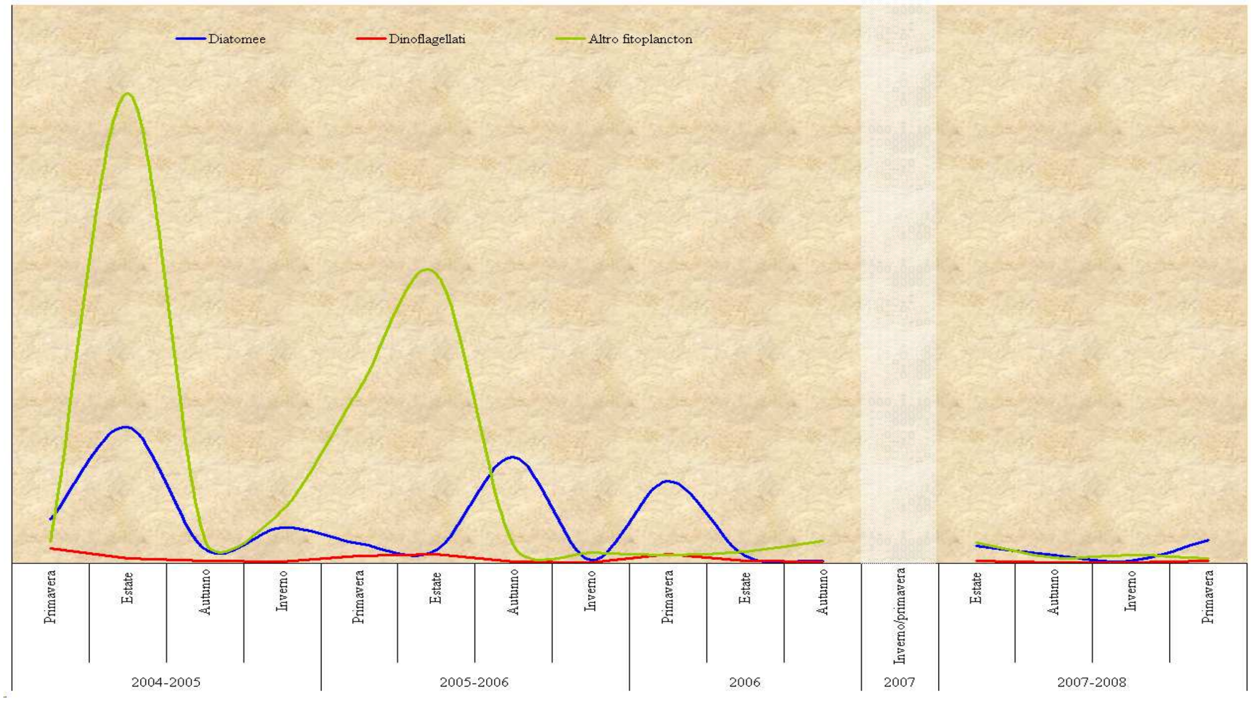


Figura 19 - Andamento del fitoplancton (cell/l) nei quattro anni di monitoraggio (2004-08) come media delle stazioni antistanti la Solvay

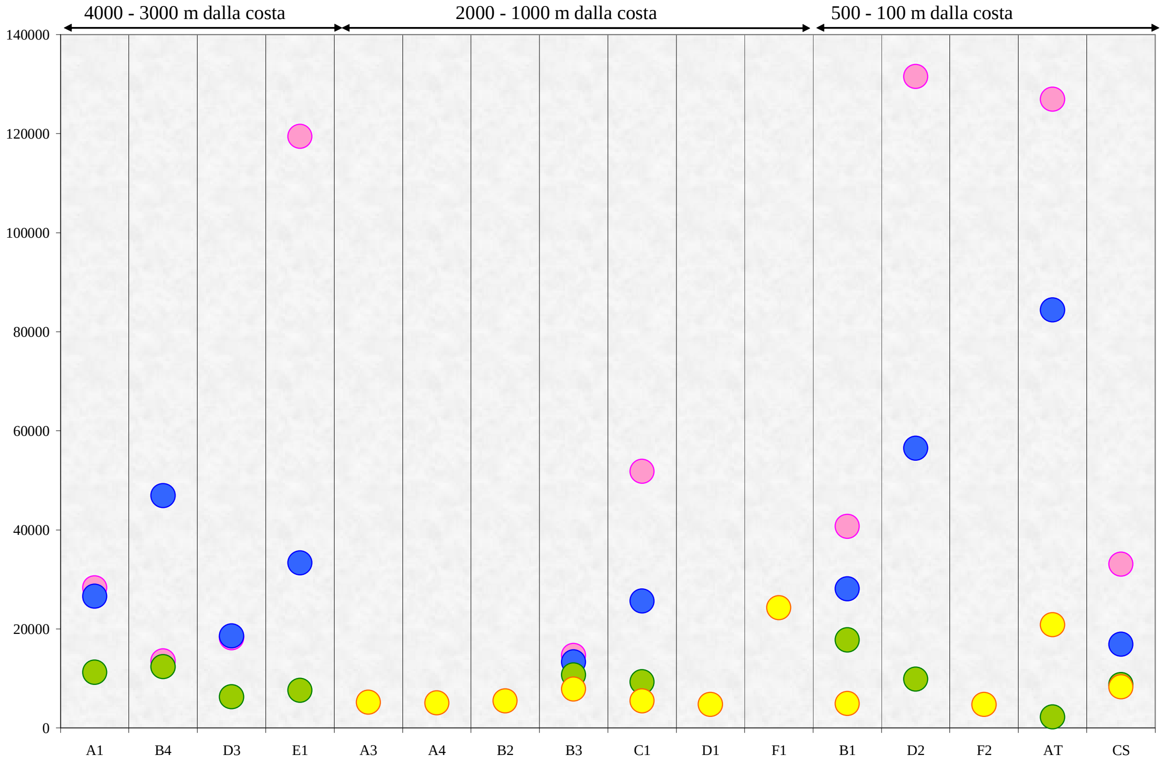


Figura 20 - Densità del fitoplancton totale (cell/L) nelle diverse stazioni nei due anni di campionamento: 2004-05 (rosa) 2005-06 (blu), 2006 (verde), 2007-2008 (giallo)

4.1.2. Zooplancton

Per lo studio della struttura della comunità zooplanctonica, a partire dal settembre 2007, sono state individuate 9 stazioni di prelievo poste in un tratto di mare compreso tra Punta Castiglioncello a nord e le Secche di Vada a sud (Fig.17).I campionamenti sono stati effettuati il 5 settembre 2007 (campagna estiva), il 29 novembre 2007 (campagna autunnale), dal 25 al 26 febbraio 2008 (campagna invernale) e il 24 aprile 2008 (campagna primaverile).

Si riporta di seguito l'analisi quali-quantitativa della composizione del popolamento dell'area in esame che ha permesso di identificare un totale di 65 taxa di cui 42 Copepodi, 1 Cladocero e 22 Altro zooplancton. Il dettaglio del numero dei taxa individuato in ciascuna stazione è riportato nella Tabella 10.

PRIMAVERA 2008	A3	A4	B2	B3	C1	C2	D1	F1	F2
Taxa Cladoceri	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Taxa Copepodi	22	27	32	25	23	31	29	26	28
Taxa altro zooplancton	12	15	14	12	11	15	13	11	11
Taxa totali	34	42	46	37	34	46	42	37	39

Tabella 10 - Numero dei taxa presenti nell'area in esame.

In Figura 21 sono riportati i valori dell'indice di Shannon-Wiener per la diversità specifica relativi a tutte le stazioni dell'area in esame per il periodo 2007-2008. Si tratta di un parametro indicatore del grado di complessità delle biocenosi studiate, che prescinde, però, dalle caratteristiche e dalle esigenze delle singole specie che le compongono. L'indice di diversità specifica risulta compreso tra 0 e, teoricamente, $+\infty$ e tiene conto sia del numero di specie presenti che del modo in cui gli individui sono distribuiti fra le diverse specie. Maggiore è il valore dell'indice, maggiore è la biodiversità presente sul luogo di campionamento; valori di 3,5 sono da ritenersi piuttosto elevati.

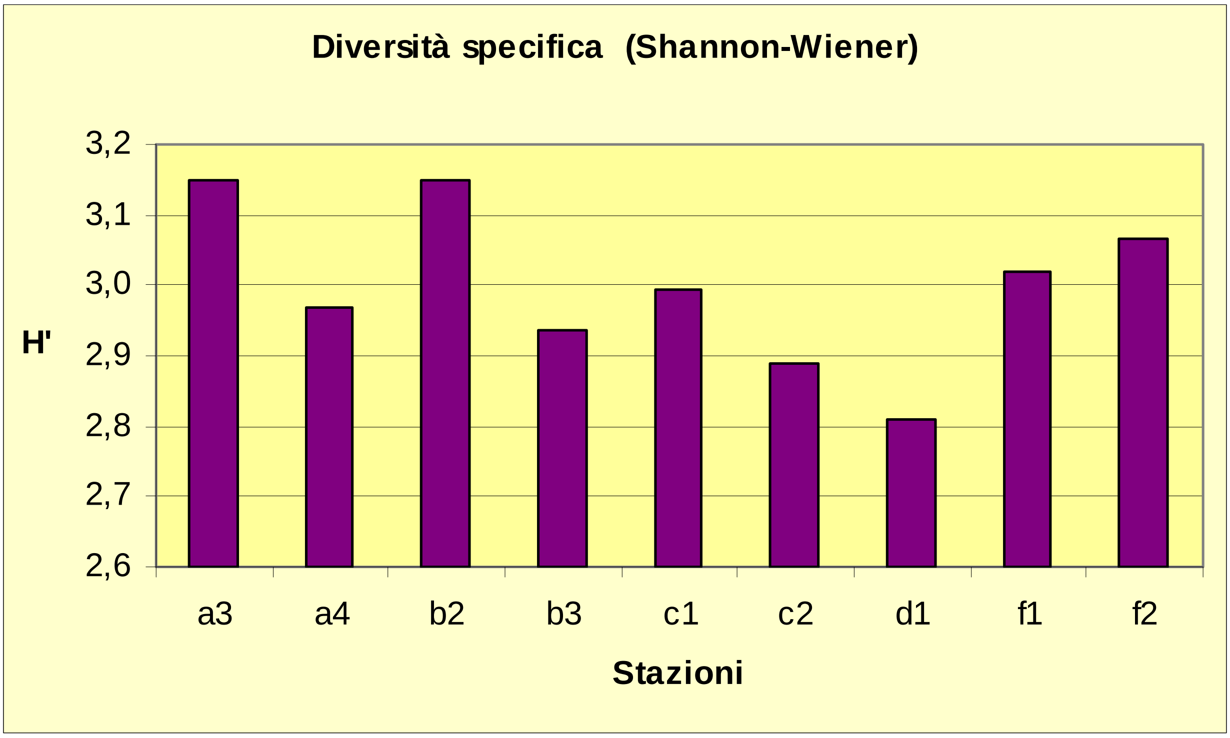


Figura 21 - Valore dell'indice di diversità specifica (H') per il periodo 2007-8

Tenendo presente che in campo biologico, valori di 3,5 sono indice una situazione di popolazione ben equilibrata, nel caso in esame si osserva come i valori di H' siano molto simili per tutte le stazioni, oscillando da 2,8 a 3,15: il valore più basso è nella stazione D1, che si trova a sud dello scarico Solvay, mentre i valori più elevati si registrano in A3 e A4, più o meno allineate verso ovest con lo scarico.

4.1.3. Macrozoobenthos

Tabella 11 - Localizzazione stazioni di prelievo, profondità e distanza dalla costa

Codice	Coordinate (WGS84)								Prof.	Dist.
	Lat.				Long.					
A1	43°	23'	626	N	010°	23'	595	E	27	3000
B3	43°	22'	728	N	010°	24'	858	E	19	1700
B4	43°	22'	710	N	010°	23'	878	E	27	3000
D3	43°	21'	025	N	010°	24'	339	E	30	3000

Campagna annuale eseguita il 7 novembre 2007

I campionamenti sono stati effettuati nelle 4 stazioni di prelievo A1, B3, B4 e D3.
Le stazioni oggetto di studio sono situate nella fascia batimetrica dei 20 m (B3) e dei 30 m (A1, B4, D3).

Lo studio delle comunità macrozoobentoniche nelle 4 stazioni di prelievo, ha permesso di identificare 176 individui appartenenti a 26 specie diverse di Policheti, Molluschi, Isopodi,

Decapodi, Anisopodi, Anfipodi, Echinodermi e Sipunculidi (Figura 22).
Da sottolineare che nella stazione B4 è stata registrata la sola presenza di specie macrozoobentoniche appartenenti ai taxa dei Molluschi e dei Decapodi.

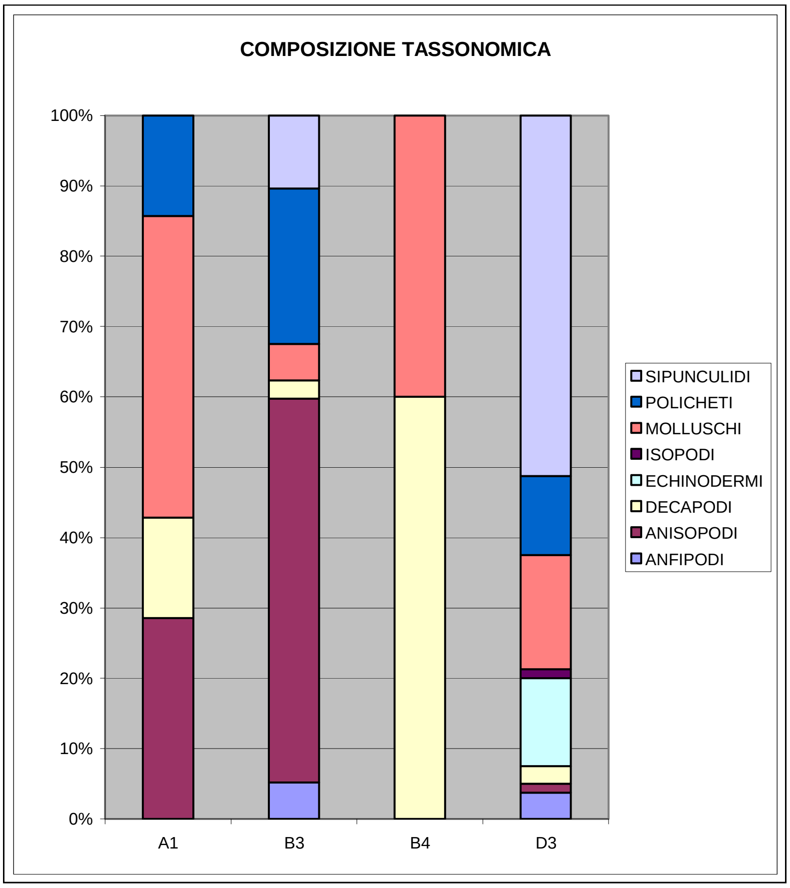


Figura 22 - Composizione tassonomica (n° individui) della comunità nelle 4 stazioni monitorate.

Analizzando i risultati dei parametri strutturali delle comunità macrozoobentoniche studiate, si evidenzia che il numero di specie è mediamente abbastanza omogeneo ad eccezione della stazione D3 dove si registra il valore più elevato (Tabella12).
Il numero di individui presenta nella stazione D3 il valore più alto (80) e nella stazione B4 il valore più basso (5) (Tabella12).
La diversità specifica e la ricchezza specifica mostrano i valori più elevati nella stazione D3, l'equiripartizione in B4 e la dominanza in A1, come evidenziato in Tabella12.
La diversità specifica e la ricchezza specifica mostrano i valori più bassi nella stazione B4, l'equiripartizione e la dominanza in B3, come evidenziato in Tabella12.

Tabella 12 - Parametri strutturali delle comunità macrozoobentoniche nelle 4 stazioni monitorate

Stazioni	Numero specie	Numero individui	Diversità specifica	Ricchezza specifica	Equitabilità	Dominanza
A1	6	14	1,673	1,895	0,647	0,714
B3	13	77	1,737	2,763	0,469	0,455
B4	4	5	1,332	1,864	0,666	0,600
D3	19	80	1,996	4,108	0,470	0,488

Anche nel 2007 si verifica il ritrovamento nelle stazioni monitorate di specie tipiche di diversi sistemi, come specie tipiche del Detritico Costiero (DC) o del Detritico Infangato (DE) associate a specie tipiche dei Fanghi Terrigeni Costieri (VTC). La presenza di queste specie è indicativa di un'elevata variabilità spaziale dei popolamenti anche su scala relativamente piccola. Tale condizione deriva dal fenomeno di frammentazione della comunità in "patches" associato a variazioni locali nella tessitura del substrato, probabilmente dovuto alla presenza dello scarico.

4.1.4. Prateria di Posidonia

Nel piano di monitoraggio concluso nel 2008, è stato effettuato lo studio della dinamica del limite superiore, per controllare la zona della prateria più sottoposta allo stress potenziale derivante dalla presenza dello scarico a mare della ditta Solvay in termini di avanzamento o arretramento di tale limite. Secondo la letteratura scientifica in materia, per avere una risposta precisa della dinamica di una prateria a *Posidonia oceanica*, è necessario un monitoraggio di almeno 7 anni.

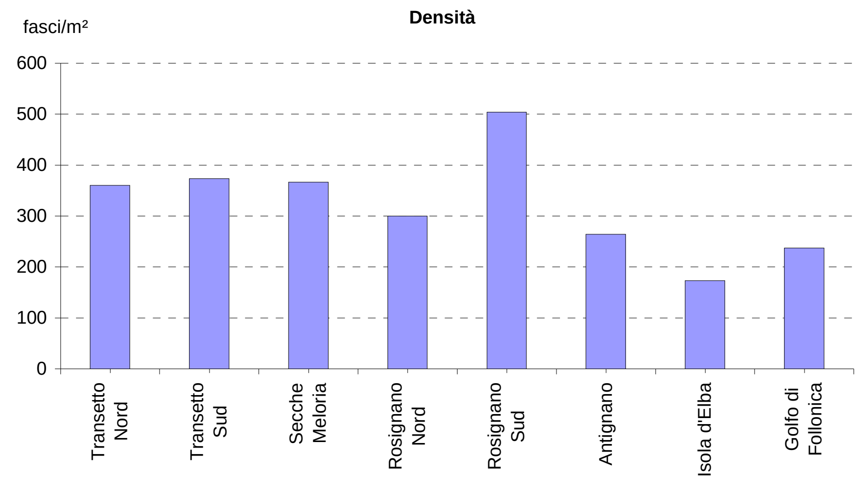
La prateria situata di fronte la costa di Rosignano è alquanto articolata con la presenza di macchie, anche di notevoli dimensioni; la prateria ha subito una regressione verso il largo del limite superiore causato da un notevole apporto di sedimenti carbonatici legati alla presenza del vicino stabilimento "Solvay".

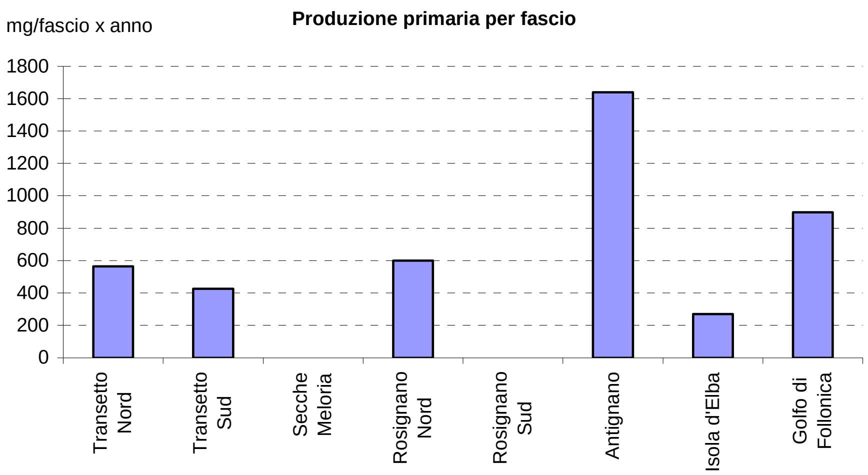
In questo caso i risultati ottenuti dallo studio sono stati confrontati con quelli ottenuti da altre praterie presenti nell'Arcipelago Toscano, oggetto di monitoraggio ARPAT:

Antignano (LI), Isola d'Elba (LI, Golfo di Follonica e Secche della Meloria. Per quest'ultima, in considerazione dell'estensione, sono state individuate due aree, una a nord e l'altra a sud rispetto alla Torre della Meloria, che segna il punto più basso delle Secche.

La prima considerazione da fare è che le praterie sottoposte a monitoraggio sono su fondi di diversa tipologia e a diverse profondità quindi i dati ottenuti non sono molto confrontabili. D'altra parte le praterie studiate sono state scelte per progetti e monitoraggo di diverso approccio e con diversa tempistica. Nonostante che a causa della diversità di fondale le praterie non siano direttamente confrontabili, si può evidenziare che la densità per la prateria di Rosignano presenta un valore superiore a 300 fasci/m² che permette di inserirla all'interno delle classi II, III della scala Giraud (1977); tre praterie invece hanno una densità minore. La prateria con densità maggiore è presente nella zona del "balise Sud" di Rosignano e questa stazione si trova solo a circa 7 m di profondità, dove la luce ha una penetrazione maggiore. Le misure di densità per le altre stazioni sono state invece effettuate ad una profondità di circa 22 m, profondità a cui la pianta, seppur in buona salute, soffre la minor penetrazione della luce. La scala di densità proposta da Pergent *et al*. (1995) (che analizza la densità della prateria in funzione della profondità) indica che praterie a profondità simili, 20-22 metri, sono considerate "normali"con valori di densità compresi tra 150 e 370 fasci/m^2, che corrispondono ai valori da noi registrati.

Per quanto riguarda la produzione primaria per fascio, a parte la prateria presente ad Antignano, i valori sono confrontabili con quelli presenti in letteratura per praterie confinanti.





Relativamente allo stato di *Posidonia oceanica* nella zona antistante lo scarico, ulteriori informazioni a nostra disposizione, sono quelle del rapporto di Bucci – Di Marco (ANPA – ARPAT 2001) di seguito riportate:

"L'impatto ambientale negativo sulla prateria di posidonia dell'ambiente marino costiero circostante lo scarico a mare dello stabilimento Solvay è essenzialmente dovuto alle concentrazioni e al flusso di massa dei SST e si manifesta in termini di completa distruzione della prateria di posidonia nell'area marina interessata dalla sedimentazione dei SST rilasciati dallo scarico Solvay.[….omissis…..]

La prateria di *Posidonia oceanica* è un indicatore che è stato osservato tra il 1989 e il 1994 nell'ambito delle indagini effettuate dal Consorzio per il Centro Interuniversitario di Biologia Marina "G. Bacci", per valutare lo stato delle biocenosi macrobentoniche presenti nell'area costiera antistante il centro abitato di Rosignano Solvay (Li), tra Punta Lillatro e il Pontile Solvada. I risultati dello studio di queste indagini sono riportati nel documento citato in Bibliografia (CIBM(b)).

Le indagini hanno in primo luogo permesso di effettuare una mappatura della prateria di *P. oceanica* e un monitoraggio (tra il 1989 e il 1990) attraverso rilevamenti subacquei semestrali lungo 14 transetti (lunghi circa 250 m) paralleli tra loro e perpendicolari alla costa.

Dalla mappa, riportata in figura seguente:

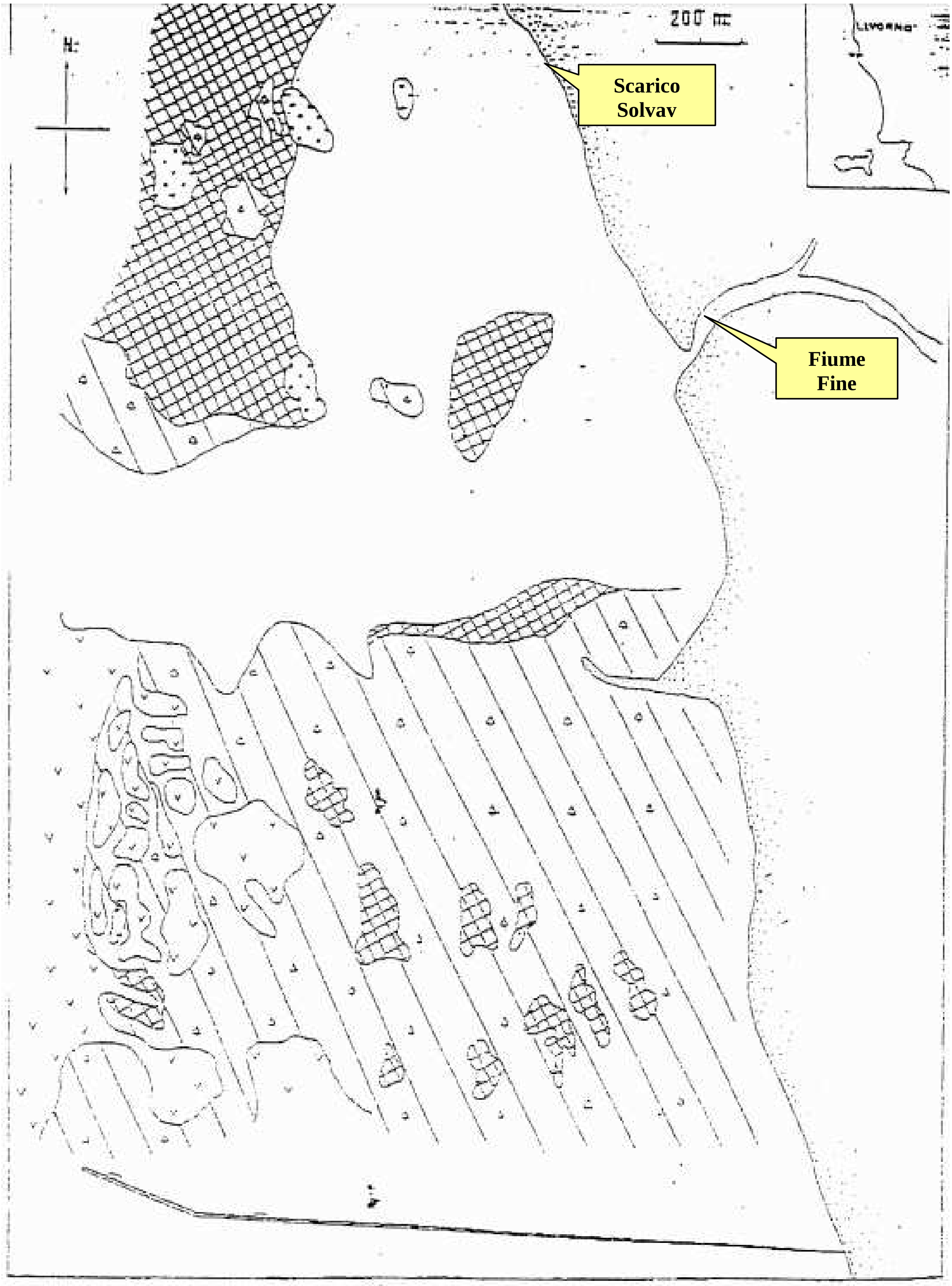


Fig. 1 - Cartografia delle principali biocenosi bentoniche presenti nell'area di studio.

Posidonia oceanica "matte" morta coralligeno *Caulerpa prolifera.*

si distinguono due zone diversamente influenzate dallo scarico: una prossima alla linea di costa tra Punta Lillatro e Pennello di Pietrabianca, in cui si ha prevalenza di fondi ricoperti da sabbie carbonatiche e fango con ampi canali di erosione; l'altra situata nella parte meridionale verso il Pontile Solvada, in cui sono presenti isole di *P. oceanica*.

Di questa seconda zona, l'area più prossima allo scarico è occupata da una prateria classificata rada, mentre l'area più lontana corrisponde a una prateria del tipo semidenso. Tuttavia, la presenza di popolamenti algali e di fanerogame pioniere, indica una tendenza alla compattazione del sedimento e una diminuzione del tenore del materiale sospeso. Tali risultati sembrano dimostrare che in passato nella prateria si è verificato un fenomeno di regressione delle superfici colonizzate al quale è seguita una fase di regressione più marcata per l'accresciuta immissione di scarichi urbani ed industriali che hanno causato intorbidimento e sedimentazione elevata. Dai risultati dello studio, seppure preliminari, emerge che la prateria sembra aver raggiunto una relativa stabilità, con l'arresto del processo di regressione nella porzione dell'area meno influenzata dallo scarico ed il mantenimento della posizione del limite inferiore. Inoltre, nella porzione più meridionale della prateria, su "matte" morta, si è registrato uno stato di avanzamento della prateria stimato intorno a 16,5 ± 2,5 cm. (valori di letteratura riportano per la posidonia una capacità di crescita da 5 a 12 cm/anno).
Questi risultati insieme a quelli ottenuti a seguito di un esperimento pilota di trapianto di talee e di piantine di *P. oceanica* e all'osservazione di fenomeni di fioritura, fruttificazione e germinazione in situ verificatosi nel corso di tali indagini, hanno evidenziano che le capacità di recupero della posidonia nell'area interessata dallo scarico non sono del tutto compromesse. [….omissis….]."

4.2. Biota – Monitoraggio DM 260/2010

4.2.1. Fitoplancton

Si riporta di seguito la classificazione della qualità ecologica dell'acqua nel punto di campionamento Rosignano Lillatro, basata sulle analisi della biomassa fitoplanctonica (RQE fitoplancton), negli anni 2010 e 2012. Gli altri elementi di qualità biologica non sono stati rilevati in questa postazione: in particolare, non è stato possibile, per motivi tecnici, negli ultimi tre anni effettuare il monitoraggio della posidonia (indice PREI) mentre il macrozoobenthos (indice M-AMBI) è stato monitorato solo nell'altro punto previsto nello stesso corpo idrico.

Tabella 13 – Stato ecologico.

Corpo idrico	Postazione	2010				2012			
		Giudizio elementi qualità biologica	Giudizio TRIX	Giudizio elementi chimici a sostegno*	**Classificazione ecologica 2010**	Giudizio elementi qualità biologica	Giudizio TRIX	Giudizio elementi chimici a sostegno*	**Classificazione ecologica 2012**
Costa del Cecina	Rosignano Lillatro	E	Buono	B	B	E	Buono	B	B

*Basato sul rispetto dei limiti della tabella1/B DM 260/10

Legenda

E =	Elevato
B =	Buono

In sostanza, pur con le limitazioni di cui sopra, si può confermare:

- La qualità ELEVATA dell'indice relativo al fitoplancton (RQE fitoplancton).
- Le buone condizioni delle acque in relazione alla concentrazione dell'ossigeno disciolto e dei nutrienti (TRIX).
- Il rispetto dei limiti previsti nelle acque per le sostanze non appartenenti all'elenco di priorità tabella 1/B, (Elementi chimici a sostegno)
  portano ad ottenere lo stato di BUONO per la qualità ecologica nel punto Rosignano Lillatro.

5. Caratteristiche dello scarico, con particolare riferimento ai solidi sospesi, ed effetti sull'ecosistema marino.

5.1. Caratteristiche quali-quantitative dello scarico

5.1.1. Caratteristiche chimiche dello scarico

Premessa

Lo stabilimento Solvay scarica i propri reflui in mare mediante il Canale "Fosso Bianco". La rete del sistema di scarico dello stabilimento è costituita da tre canali principali, in particolare:

- il fosso Nuovo, che confluisce nel fosso Lupaio;
- il fosso Lupaio, che confluisce nel fosso Bianco. Nel fosso Lupaio confluiscono, attraverso il collettore C.A.R.T. (Collettore Acque Reflue Trattate), le acque delle unità produttive Clorometani, Elettrolisi e Perossidati;
- il fosso Bianco, che scarica a mare. In questo canale confluiscono le acque dell'unità produttiva Sodiera e Cloruro di Calcio.

Lo scarico generale dello stabilimento è identificato con il punto di scarico ufficiale denominato SF ed ha una portata media oraria di circa 9.300 m^3 (dato Solvay, anno 2012). Tale punto di scarico rappresenta il recapito finale degli scarichi di tutte le unità produttive dello stabilimento: Clorometani, Elettrolisi, Perossidati, Sodiera e Cloruro di calcio. Lo scarico dell'Unità Produttiva "Sodiera" ha un'assoluta rilevanza per le seguenti ragioni:

- dall'UP Sodiera proviene la quasi totalità (99% circa) delle acque scaricate dall'impianto della Solvay;
- la quasi totalità delle acque scaricate è costituita da acqua di mare che viene utilizzata, all'interno dell'UP Sodiera sia come acqua di raffreddamento che per uso produttivo;
- tutta l'acqua di mare utilizzata confluisce attualmente nell'unico scarico parziale dell'unità produttiva Sodiera e successivamente nello scarico finale.

Si riportano nelle tabelle seguenti alcuni dati esemplificativi di quanto sopra indicato.

Tab. 14 Portate annue degli scarichi delle unità produttive (dati Solvay 2011)[3]

Unità produttiva	Portata acqua scaricata anno 2011 (m^3)	%/totale
Clorometani	88.767	0,13
Elettrolisi	426.689	0,61
Perossidati	83.410	0,12
Sodiera e cloruro di calcio	69.335.689	99,14
TOTALE	**69.934.555**	**100,00**

Tab. 15 Scarico Generale SF[4]

N. scarico	Ricettore dello scarico	Caratteristiche dello scarico	Portata media oraria (m^3) 2012	T (°C) (2012)	pH (2012)
SF (Scarico finale)	Mare	acqua industriale, acqua di raffreddamento acqua meteorica	9.318	28,6	8,6

Ai sensi dell'atto autorizzativo AIA DVA-DEC-0000496 del 6 agosto 2010, lo scarico a mare del Fosso Bianco, scarico finale SF, deve rispettare i limiti riferiti allo scarico in acque superficiali di cui alla Tab. 3 dell'Allegato 5 alla parte III del D. Lgs. 152/06 e smi, ad eccezione di:

- parametro solidi sospesi totali, regolato dall'Accordo di Programma del 30 luglio 2003;
- parametro Escherichia Coli, per il quale si prescrive il limite di 5.000 UFC/100 ml;
- parametro "Clorati", per il quale è prescritto un limite di 50 mg/l.

L'Accordo di programma sottoscritto nel 2003 prevedeva il raggiungimento di un valore pari a 60.000 t/anno di solidi sospesi da poter scaricare a mare al 1° gennaio 2008, partendo da un valore iniziale di circa 200.000 t/anno del 2003. L'obiettivo non è stato mai raggiunto da Solvay, che, nel 2009, ne ha confermato, con nota ufficiale, l'impossibilità tecnica ed anche economica, chiedendo la revisione dello stesso obiettivo, ai sensi dell'art. 13 del citato Accordo di Programma.

Si ricorda , inoltre, che il Gestore, con comunicazione del 28/10/2011 (acquisita dal Ministero con prot. DVA-2011-0027729 del 07/11/2011), ha richiesto la modifica del Decreto AIA DVA-

[3] Dati estratti dalla *Bozza di Parere istruttorio* redatta dal GI istituito per la modifica sostanziale dell'AIA (n.prot. DVA_DEC_2010-000496 del 6 agosto 2010) al fine di rilasciare un'unica AIA per l'intero Stabilimento Solvay Chimica Italia (procedimento istruttorio ID 127/434) convocato presso il Ministero dell'Ambiente della Tutela del Territorio e del Mare, per una valutazione tecnica definitiva.

[4] Dati estratti dal Report annuale 2012 trasmesso dalla Società in ottemperanza alle prescrizioni AIA

DEC-2010-0000496 del 06/08/2010, per quanto concerne la concentrazione di **Boro** autorizzata allo scarico finale (pari a 2 mg/l). In particolare il Gestore ha inviato una valutazione tecnica della qualità dell'acqua in ingresso allo stabilimento Solvay di Rosignano in relazione al contenuto di Boro, dalla quale risulta che tale elemento è già presente nelle acque in ingresso allo stabilimento (acqua di mare e salamoia). Questo tema è all'attenzione del Gruppo Istruttorio (GI) istituito per la modifica sostanziale dell'AIA per una valutazione tecnica definitiva.

Il PMC, parte integrante del decreto di AIA, prescrive al gestore i seguenti autocontrolli sullo scarico generale:

Tab. 16 Periodicità autocontrolli a carico del gestore presso lo scarico generale SF

Punto di controllo	**Parametro**	**Frequenza**
Scarico Finale SF	PH	continuo
	Temperatura (°C)	continuo
	Portata (m3/h)	continuo
	Solidi sospesi	continuo
	Parametri di Tab. 3 dell'Allegato 5 alla parte III del D. Lgs. 152/06 e smi	trimestrale
	Clorati	mensile

Annualmente il Gestore è, inoltre, tenuto alla trasmissione di un Report Annuale in cui sono inseriti anche gli esiti degli autocontrolli effettuati.

Per quanto riguarda, invece, l'attività di campionamento condotta da parte dell'Autorità di Controllo (ISPRA), il PMC prevede un campionamento annuale dello scarico generale per la verifica dell'osservanza delle suddette prescrizioni. L'Autorità di Controllo (ISPRA) si avvale per tali attività di ARPAT.
Lo scarico generale dell'impianto Solvay è stato, inoltre, censito, ai sensi dell'art. 108 del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. e della DPGRT 46/R/08 e s.m.i., Allegato 1, punto 3.2, come Scarico Prioritario (ossia contenente sostanze pericolose, così come individuate nel punto 3.2 citato) e, pertanto, il Dipartimento ARPAT di Livorno è chiamato a svolgere, su tale punto di scarico, attività di controllo con cadenza bimestrale, tramite prelievo di campioni e loro successiva analisi, per la verifica del rispetto dei limiti previsti dalla Tab. 3, Allegato 5, parte terza del D.Lgs. 152/2006 e s.m.i., per le sostanze elencate in Tab. 5.

Nella tabella seguente sono riassunte le diverse tipologie di controlli effettuati da ARPAT sullo scarico generale:

Tab. 17 Periodicità dei controlli effettuati sullo scarico generale SF da ARPAT

Punto di controllo	**Parametro**	**Frequenza**	**Riferimento normativo**
Scarico Finale SF	Sostanze di Tab. 3 dell'Allegato 5 alla parte III del D. Lgs. 152/06 e smi	annuale	atto autorizzativo AIA DVA-DEC-0000496 del 6 agosto 2010
	Solidi sospesi	ogni 15 giorni	Art. 7 dell'Accordo di Programma del 30 luglio 2003
	Sostanze Pericolose (rif. Tab. 5 dell'Allegato 5 alla parte III del D. Lgs. 152/06 e smi)	ogni 2 mesi	Scarico prioritario ai sensi dell'art. 108 del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. e della DPGRT 46/R/08 e s.m.i., Allegato 1, punto 3.2

La sintesi degli esiti di tutti i controlli/autocontrolli effettuati è riportata nei paragrafi seguenti.

Solidi Sospesi

Sulla base dei campionamenti effettuati da ARPAT e dei dati registrati da un misuratore di portata gestito dal Servizio Idrografico della Regione Toscana è stato possibile stimare annualmente il quantitativo totale di solidi sospesi scaricati in mare dall'insediamento Solvay[5]. Il calcolo è stato effettuato applicando tre differenti metodi, che hanno fornito i risultati, fra loro paragonabili, mostrati nella tabella seguente.

Tab. 18 Quantitativi annui di solidi sospesi scaricati dall'insediamento e produzione annua Sodiera

Anno	**Quantitativo totale scaricato (t/anno)**			**Produzione Sodiera (t/anno)**
	Metodo 1[6]	Metodo 2[7]	Metodo 3[8]	
2004	-	133.912	-	869.856
2005	138.882	134.441	132.823	914.802
2006	123.411	123.964	122.743	882.547
2007	149.721	148.359	147.121	873.757
2008	128.374	129.218	128.190	835.878
2009	92.152	91.246	92.113	573.157
2010	122.661	116.734	122.741	620.444
2011	138.996	144.816	138.647	725.960
2012	120.221	120.255	119.219	631.186
2013	144.589	138.765	146.496	623.332

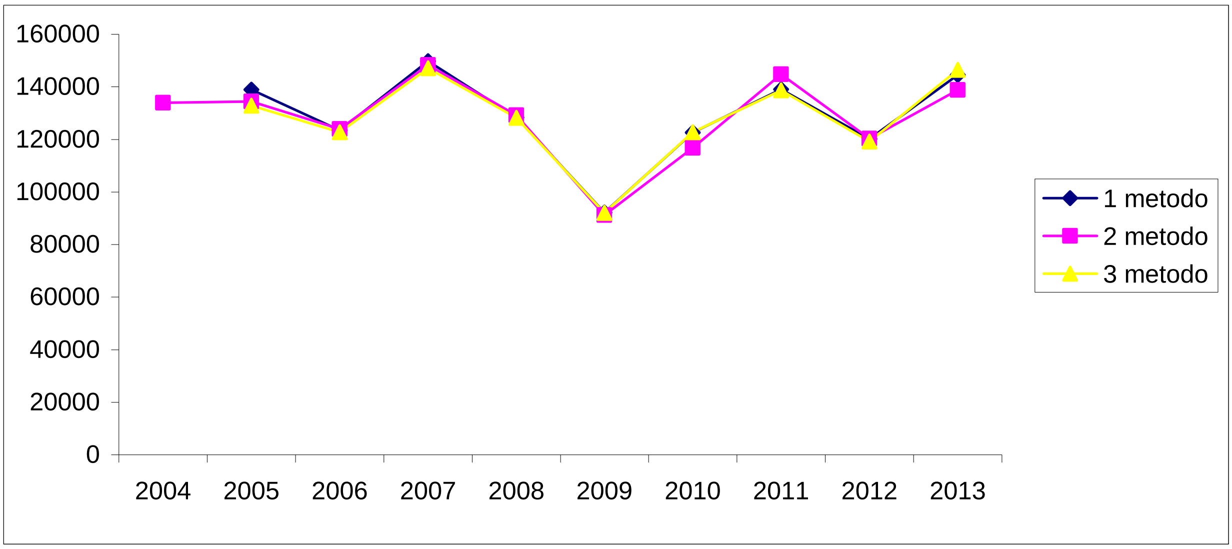
I dati della tabella sono rappresentati nel grafico che segue

5 In linea generale l'incertezza del numero finale, legata ai dati di portata e agli aspetti analitici, è stato stimato pari a +/- 14,6 %.

6 Metodo dell'ora tipo annuale: questo metodo prevede il calcolo della media dei dati di portata giornaliera dei solidi scaricati ottenuti durante tutto il periodo in esame; il valore giornaliero così ottenuto, viene poi moltiplicato per il numero complessivo di giorni del periodo.

7 Metodo della somma delle medie mensili: la media dei valori delle portate giornaliere dei solidi scaricati (in t/giorno), ottenuti in un determinato mese, viene moltiplicata per il numero di giorni del mese. Il risultato di tale media rappresenta la stima del quantitativo mensile di solidi sospesi scaricati, mentre la somma dei risultati ottenuti nei dodici mesi dell'anno rappresenta la stima del quantitativo annuale.

8 Metodo dei trapezi: il metodo dei trapezi consiste nel costruire un grafico, con i valori di portata giornaliera (in t/g) riportati sull'asse delle ordinate e con i giorni trascorsi all'inizio del periodo riportati sull'asse delle ascisse. Si calcola poi l´area sottesa dalla spezzata che unisce i punti del grafico e che rappresenta la quantità scaricata nel periodo compreso tra il primo e l´ultimo campionamento. Infine, si moltiplica il valore così ottenuto per un fattore di proporzionalità dato dal rapporto p/(p-m-n), dove p è il numero di giorni che compongono il periodo considerato (365 giorni), mentre m è il numero di giorni intercorrenti fra l´inizio dell'anno e la data del primo campionamento ed n è il numero di giorni trascorsi fra la data dell'ultimo campionamento e l´ultimo giorno dell'anno.



Quadro di sintesi dell'attività svolta nel 2013

Nel corso dell'anno 2013 il Dipartimento Arpat di Livorno ha svolto l'attività di monitoraggio dei solidi sospesi nello scarico generale dello stabilimento Solvay di Rosignano, in relazione all'impegno sottoscritto dalla Società all'art. 7 - "Riduzione dei solidi veicolati negli scarichi" dell'Accordo di Programma stipulato il 31.07.03.
Con l'impiego di un autocampionatore sequenziale sono stati effettuati 24 prelievi di campioni di acqua dello scarico, della durata di 24 ore ciascuno; la determinazione delle concentrazioni medie giornaliere dei solidi scaricati è stata effettuata a cura del Settore Laboratorio dell'Area Vasta Costa di ARPAT. I valori ottenuti, espressi in mg/l, sono elencati nella tabella seguente, insieme ai corrispondenti valori delle portate volumetriche, espressi in m^3/h, forniti dal Servizio Idrologico della Regione Toscana.
In calce alla tabella sono state riportate le medie aritmetiche dei valori delle portate volumetriche (in m^3/h) e dei valori delle portate di massa (in t/giorno) relativamente ai periodi di campionamento.

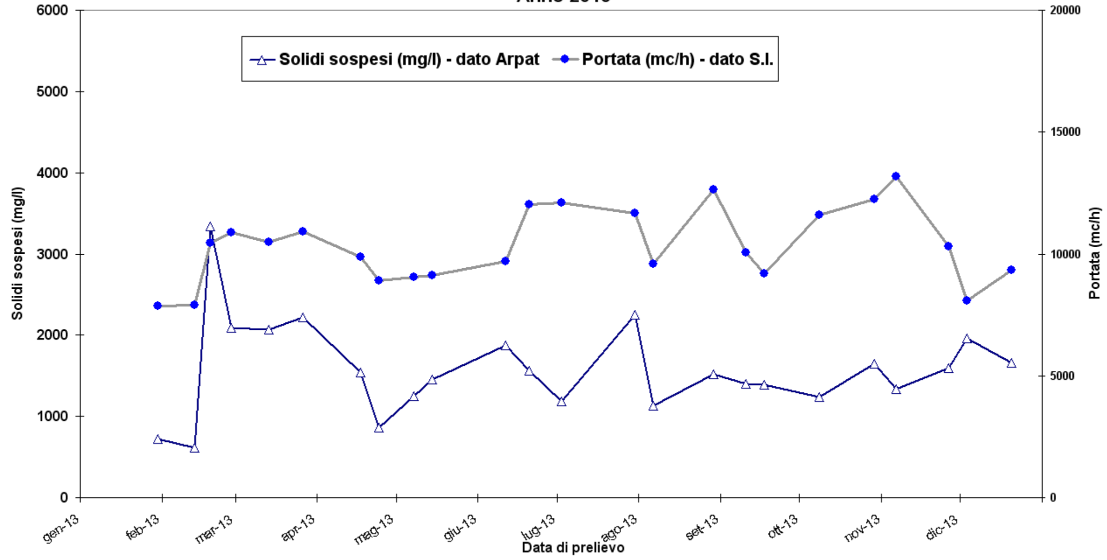
Tab. 19 Controlli effettuati da ARPAT nel 2013 ai sensi dell'Accordo di Programma presso lo scarico generale Solvay

DENOMINAZIONE DEL PUNTO	DATA DI PRELIEVO	N° Verbale	Concentrazione SOLIDI SOSPESI Dato Arpat mg/l	PORTATA F.Bianco e F.Lupaio (m^3/h) Dato S.I.	SOLIDI SOSPESI SCARICATI (t/giorno)
SOLVAY ITALIA S.A. SCARICO GENERALE	30/1/13	19	719	7866	136
	13/2/13	37	618	7884	117
	19/2/13	48	3343	10440	838
	27/2/13	56	2091	10872	546
	13/3/13	68	2069	10476	520
	26/3/13	84	2222	10926	583
	17/4/13	140	1542	9864	365
	24/4/13	163	861	8910	184
	7/5/13	179	1252	9036	272
	14/5/13	196	1459	9108	319
	11/6/13	276	1874	9684	436
	20/6/13	297	1566	12024	452
	2/7/13	316	1187	12114	345
	30/7/13	378	2249	11664	630
	6/8/13	394	1135	9594	261
	29/8/13	427	1518	12654	461
	10/9/13	440	1395	10068	337
	17/9/13	449	1392	9176	307
	8/10/13	523	1242	11581	345
	29/10/13	579	1650	12234	484
	6/11/13	598	1340	13176	424
	26/11/13	652	1598	10296	395
	3/12/13	661	1963	8082	381
	20/12/13	704	1661	9324	372
	Media aritmetica			10294	396

Nella fig.23 sono riportati in grafico i valori delle concentrazioni medie giornaliere (in mg/l) dei solidi totali in sospensione, determinati da ARPAT nei campioni di acqua dello scarico generale

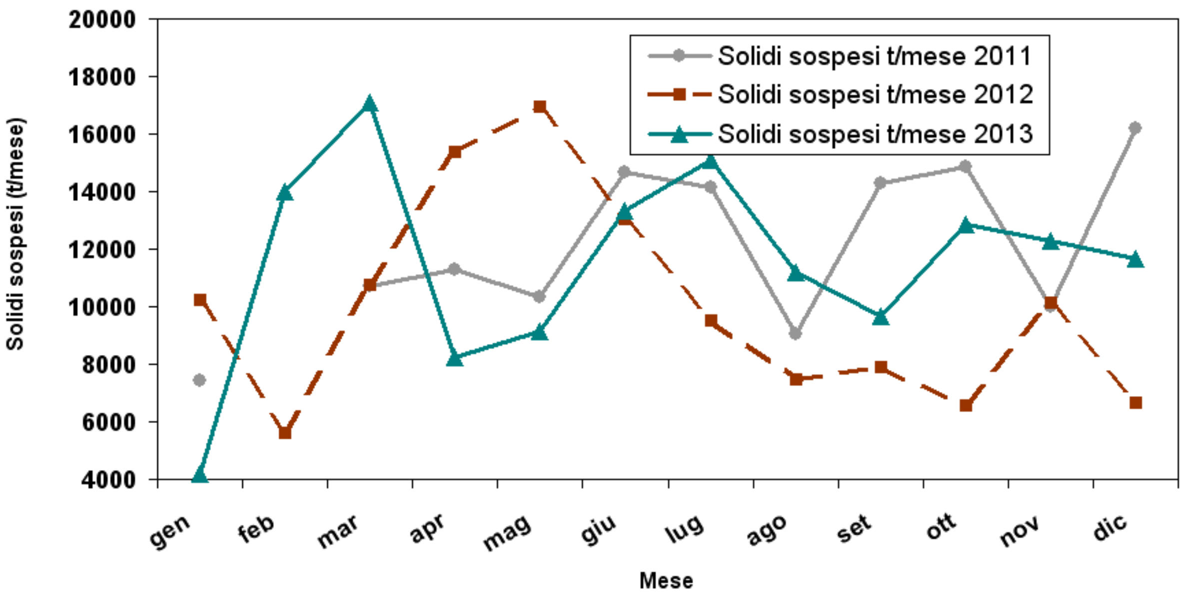
prelevati nel corso dell'anno 2013 ed i valori delle corrispondenti portate medie dello scarico (in m^3/h), determinati dal Servizio Idrologico della Regione Toscana.

Fig.23 - Scarico generale Solvay - Concentrazione dei solidi sospesi (mg/l) e portate volumetriche (mc/h) Anno 2013



Sotto il profilo del confronto con gli anni precedenti, nella fig. 24 è rappresentato il riepilogo delle stime dei quantitativi mensili scaricati negli anni 2011, 2012 e 2013.

Fig. 24 - Quantitativi medi mensili di solidi sospesi (t/mese) scaricati nel 2011, 2012 e 2013 (da dati Arpat e S.I.R.T.)



Altre sostanze presenti nello scarico (rif. Tabella 3 Allegato 5 alla Parte III del D.Lgs.152/2006 e s.m.i.)

Nella tabella seguente sono riassunti gli esiti dei campionamenti effettuati da ARPAT sullo scarico generale nel corso del 2013. I valori evidenziati rappresentano superamenti del valore limite.

Tab. 20 Esiti dei campionamenti ARPAT dello scarico generale anno 2013 (esclusi solidi sospesi)

Anno	Data	Al mg/L	As mg/L	Azoto ammoniacale - mg/L N	BOD5 mg/L	B mg/L	Cd mg/L	Cr tot mg/L	Cr VI - µg/L	E. COLI UFC/100mL	Fe mg/L	Idricarburi tot mg/L	Mn mg/L
2013	29/01/13	**2,5**	< 0,05			**5**	< 0,002	< 0,2		0	1,7		1
	19/03/13	**4,1**	< 0,05	3,48	< 5	**5,8**	< 0,002	< 0,2		180	**4,4**	< 0,5	1,5
	08/05/13	**1,5**	< 0,05	9,1	< 5	**4,1**	< 0,002	< 0,2		2	**2,3**	< 0,5	1
	03/07/13	**2,5**	< 0,05	8,07	< 5	**4,5**	0,002	< 0,2		0	**2,6**	< 0,5	1,6
	24/09/13	0,39	< 0,01	3,03		**2,9**	< 0,001	< 0,01	< 0,02	0	0,38	< 0,5	0,59
	18/11/13	**1,4**	< 0,05	3	< 5	**3,7**	< 0,002	< 0,2		0	0,7	< 0,5	0,5
Limiti Tab. 3 D.Lgs 152/06		**1**	**0,5**	**15**	**40**	**2**	**0,02**	**2**	**200**	**5000**	**2**	**5**	**2**

Anno	Data	Hg µg/L	Ni mg/L	pH unità pH	Pb mg/L	Cu mg/L	Se mg/L	Solventi clorurati mg/L	Solventi organici aromatici mg/L	Sn mg/L	Tensioattivi anionici mg/L	Tossicità acuta Artemia sp_ - %	Zn mg/L
2013	29/01/13	< 0,5	< 0,2		< 0,02	< 0,01	< 0,003					20,6	< 0,05
	19/03/13	0,5	< 0,2	8,6	0,02	0,02	< 0,003		< 0,02	< 1			0,06
	08/05/13	1,2	< 0,2	9	0,03	< 0,01	< 0,003		< 0,1	< 1		23	< 0,05
	03/07/13	0,7	< 0,2	9,5	0,03	0,02	< 0,003		< 0,02	< 1		33,78	0,05
	24/09/13	< 0,5	< 0,03	8	< 0,01	< 0,02		< 0,1	< 0,02		0,05		< 0,03
	18/11/13	0,2	< 0,2	9,2	< 0,02	< 0,01	0,011		< 0,02	< 1		23,77	< 0,05
Limiti Tab. 3 D.Lgs 152/06		**0,005**	**2**	**5,5 - 9,5**	**0,2**	**0,1**	**0,03**	**1**	**0,2**	**10**	**-**	**50**	**0,5**

In ottemperanza a quanto indicato da ISPRA nella proposta di diffida, prot. N.22068 del 01/07/2011 (nella quale si rileva come il D.Lgs.152/2006 e smi non preveda espressamente la determinazione dei metalli nelle acque di scarico su campione filtrato, e del successivo atto del MATTM prot. DVA-2011-00175556 del 19/07/2011 che recepisce tale proposta di diffida) i metalli nelle acque di scarico, a partire dal mese di aprile 2012, sono stati determinati, dal Dipartimento ARPAT di Livorno, sul campione tal quale, senza procedere alla preventiva filtrazione del solido sospeso. Si ritiene utile sottolineare che tale filtrazione aveva ragione d'essere, dal punto di vista tecnico, come del resto sottolineato da ISPRA stessa nella citata nota al MATTM del 01/07/2011, data la particolarità dello scarico oggetto del controllo che contiene una quantità particolarmente elevata di solidi sospesi, tanto da dover essere regolato, dal 2003, da apposito Accordo di programma. In ragione di tale elevato contenuto di solidi sospesi, le modalità di stabilizzazione del campione prelevato (aggiunta acido nitrico fino a pH = 2) e non filtrato fanno sì che in soluzione possano andare, e quindi essere rilevati analiticamente, metalli derivanti dalla dissoluzione di parte dei solidi in esso sospesi. Ciò, generalmente, dà come esito valori di concentrazione di alcuni metalli (in particolare Al e Fe) significativamente superiori rispetto a quanto avviene con i campioni filtrati, frequentemente oltre i limiti previsti dalla Tab.3. Per quanto sopra, ARPAT ha ritenuto di sottoporre questo tema all'attenzione del Gruppo Istruttorio (GI) istituito per la modifica sostanziale dell'AIA e convocato presso il MATTM perché, nell'ambito dell'istruttoria, vengano definite e prescritte le modalità di determinazione

dei metalli nelle acque di scarico ritenute in linea con la normativa vigente e con le caratteristiche dello scarico stesso.
Si segnala inoltre che, nel corso degli anni precedenti, sono state evidenziate le seguenti difformità agli atti autorizzativi:

- Azoto ammoniacale, ferro e manganese, campionamento di aprile 2005;
- Azoto ammoniacale, campionamento di giugno 2007;
- Zinco, campionamento di giugno 2010.

Il Dipartimento ARPAT di Livorno, in tutti i casi di violazione sopra descritti, compresi i superamenti del limite fissato per il quantitativo annuo di solidi sospesi, ha provveduto a trasmettere opportuna CNR all'Autorità Giudiziaria.

Per rendere maggiormente esaustiva la trattazione si riportano nella tabella 21 gli esiti degli autocontrolli condotti dalla Società Solvay Chimica Italia sullo scarico generale in ottemperanza alle prescrizioni riportate nel PMC di cui all'atto autorizzativo AIA (DVA- DEC-2010-000496 del 6 agosto 2010). Tali dati sono stati desunti dal Report Annuale 2012 trasmesso dalla Società come previsto dall'autorizzazione stessa. Si sottolinea che i valori di concentrazione indicati in tabella in relazione a Ferro, Alluminio e Manganese si riferiscono a determinazioni analitiche effettuate su campioni filtrati.

Dagli autocontrolli condotti dalla Società nel corso del 2012 sono emerse le seguenti difformità all'atto autorizzativo AIA (si omette il riferimento al parametro boro per le succitate motivazioni):

- BOD5 primo trimestre 2012;
- Saggio di tossicità acuta primo trimestre 2012.

Relativamente alle analisi risultate difformi di BOD5 e tossicità acuta, il gestore ha dichiarato che sono stati eseguiti degli approfondimenti analitici che hanno chiarito le ragioni dei valori riscontrati, attribuibili a modalità di esecuzione analitiche non in linea con la matrice del campione. L'esito dell'analisi condotte successivamente da ARPAT ha fornito valori di concentrazione conformi al valore limite prescritto (vedi tab.20).

Infine, riguardo alla scarico dell'UP Sodiera, va rilevato che il punto ufficiale di campionamento è posto attualmente a valle sia del Settore distillazione, che della confluenza delle acque di raffreddamento provenienti dalle colonne di bicarbonatazione. Questa ubicazione, vista la ormai accertata, prevalente natura di acque di raffreddamento e non di processo delle acque provenienti dalle colonne di bicarbonatazione, necessita di essere rivista e individuata più propriamente a valle del Settore distillazione, ma a monte delle colonne di bicarbonatazione, per evitare fenomeni di diluizione impropria dello scarico dell'UP Sodiera. In tal senso è stata prodotta da questa Agenzia segnalazione all'attuale Autorità competente, la Provincia di Livorno, e alla stessa Solvay. Il Dipartimento ARPAT di Livorno, in attesa della ufficializzazione della nuova ubicazione del punto di campionamento, anche a seguito della istruttoria AIA in corso per la UP Sodiera, ha autonomamente provveduto, informando l'Autorità competente, a campionare lo scarico dell'UP Sodiera, a fini conoscitivi, anche in quella che potrebbe essere la nuova ubicazione dello scarico stesso.

Tab. 21. Scarico generale – esito degli autocontrolli Solvay (tabella estratta dal Report annuale 2012)

PARAMETRI	UNITÀ	I°	II°	III°	IV°	MEDIA ANNUA	Calcolo emissione nel periodo	
Colore		non perc.	non perc.	non perc.	non perc.			
Odore		inodore	inodore	inodore	inodore			
Materiali grossolani		assenti	assenti	assenti	assenti			
BOD5 (come O2)	mg/L	227	< 10	< 2,5	< 10	60	kg	4.816.474
COD (come O2)	mg/L	54	< 10	< 10	< 10	17	kg	1.394.907
Alluminio dopo sedimentazione 2 h	mg/L	0,03	0,01	0,01	0,25	0,08	kg	6.065
Arsenico	mg/L	0,029	0,077	0,026	0,033	0,041	kg	3.336
Bario	mg/L	0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	0,1	kg	10.108
Boro	mg/L	5,10	4,59	5,08	3,78	4,6	kg	375.008
Cadmio	mg/L	0,001	0,002	0,005	0,001	0,001	kg	81
Cromo totale	mg/L	0,05	0,05	< 0,05	< 0,05	0,04	kg	3.032
Cromo VI	mg/L	0,002	0,002	0,011	0,005	0,0	kg	404
Ferro dopo sedimentazione 2 h	mg/L	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,03	kg	2.022
Manganese dopo sedimentazione 2 h	mg/L	0,3	0,4	< 0,1	0,3	0,3	kg	21.227
Mercurio	mg/L	0,0012	0,0044	0,0007	0,0011	0,0019	kg	150
Nichel	mg/L	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	kg	2.022
Piombo	mg/L	0,06	0,10	0,09	0,12	0,09	kg	7.480
Rame	mg/L	0,04	0,05	0,03	0,02	0,04	kg	2.830
Selenio	mg/L	0,001	< 0,001	0,002	0,001	0,001	kg	91
Stagno	mg/L	< 0,1	0,4	< 0,1	< 0,1	0,1	kg	11.119
Zinco	mg/L	0,22	0,32	0,20	0,39	0,28	kg	22.844
Cianuri totali (come CN)	mg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,02	0,07	kg	5.458
Cloro attivo libero	mg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,05	kg	4.043
Solfuri (come H2S)	mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,25	kg	20.216
Solfiti (come SO3)	mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,25	kg	20.216
Solfati (come SO4)	mg/L	2.351	1.462	1.988	3.232	2.258	tonnellate	182.612
Cloruri	mg/L	27.897	28.734	20.437	23.355	25.106	tonnellate	2.030.156
Fluoruri	mg/L	< 1	< 1	< 1	< 1	0,5	kg	40.432
Fosforo totale (come P)	mg/L	1,3	1,0	0,69	1,6	1,1	kg	92.792
Azoto ammoniacale (come NH4)	mg/L	8,9	7,7	< 2	1,8	4,9	kg	392.191
Azoto nitroso (come N)	mg/L	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	0,1	kg	5.054
Azoto nitrico (come N)	mg/L	2	2	< 1	1	1,4	kg	111.188
Grassi e olii animali/vegetali	mg/L	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,1	0,3	kg	21.227
Idrocarburi totali	mg/L	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,1	0,2	kg	16.173
Fenoli	mg/L	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,00093	0,0021	kg	170
Aldeidi	mg/L	0,084	< 0,05	0,210	0,133	0,113	kg	9.138
Solventi organici aromatici	mg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,005	kg	404
Solventi organici azotati	mg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	0,004	kg	354
Tensioattivi totali	mg/L	0,49	0,49	0,15	0,18	0,28	kg	22.935
Pesticidi fosforati	mg/L	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,005	kg	404
Pesticidi totali (esclusi i fosforati)	mg/L	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,0025	kg	202
aldrin	mg/L	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0005	kg	40
dieldrin	mg/L	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0005	kg	40
endrin	mg/L	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0005	kg	40
isodrin	mg/L	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,0005	kg	40
Solventi clorurati	mg/L	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	kg	505
Escherichia Coli	UFC/100mL	0	4.700	0	9			
Saggio tossicità acuta		non acc.	accett.	accett.	accett.			

5.1.2. Caratteristiche ecotossicologiche dello scarico

Allo scopo di verificare l'eventuale tossicità legata alla natura dei solidi veicolati in mare tramite lo scarico industriale dello stabilimento Solvay Chimica Italia, nel 2011, su richiesta della Regione Toscana, è stata effettuata da ARPAT un'indagine sulle caratteristiche ecotossicologiche dello scarico stesso (ARPAT 2011-2012).
Le analisi hanno riguardato sia lo scarico (componente privata dei solidi sospesi e solidi sospesi) e sedimenti e sabbie, prelevati presso lo scarico generale ed in prossimità dello stesso.
Per quanto riguarda gli scarichi, per distinguere i vari contributi ed in considerazione che lo scarico derivante dall'Unità produttiva Sodiera è quello più consistente in termini quantitativi sia di portata che di solidi contenuti rispetto allo scarico generale (i cui valori sono di seguito riportati), i campioni sono stati prelevati nei seguenti punti:

- piè di impianto sodiera,
- punto di prelievo ufficiale Solvay,
- prima dell'immissione in mare (coacervo di tutti gli scarichi).

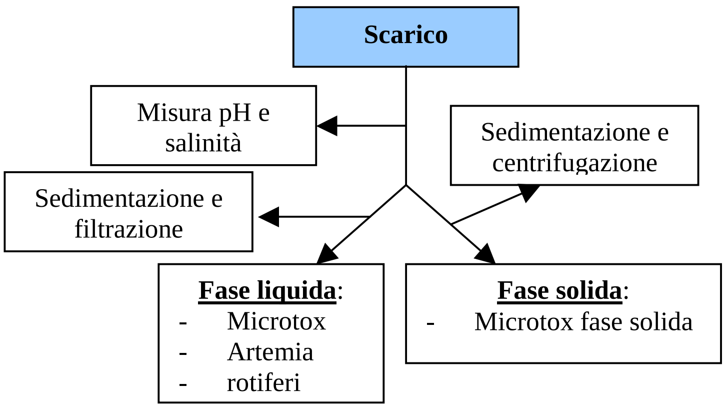
Per quanto riguarda sedimenti e sabbie, i campioni sono stati prelevati nei seguenti punti:

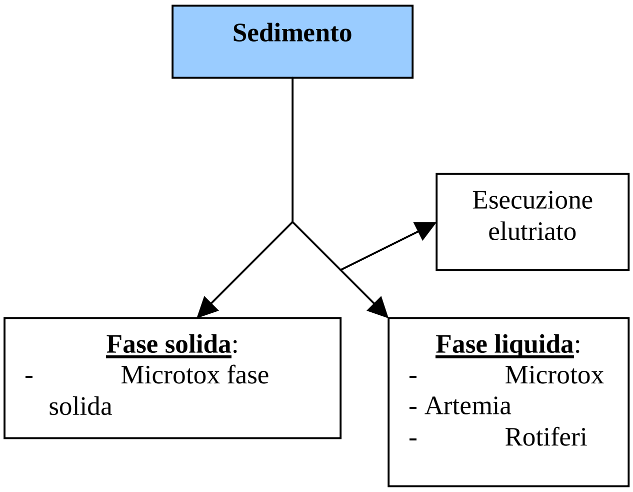
- prima dell'immissione in mare,
- spiaggia circa a 100m a nord dell'immissione in mare,
- spiaggia circa a 100m a sud dell'immissione in mare.

Su ciascun campione di scarico è stata separata la parte dei solidi sospesi e le analisi ecotossicologiche sono state eseguite separatamente sulle due frazioni utilizzando diversi organismi test. Sui campioni di sedimento e sabbie sono stati effettuati saggi ecotossicologici sia sul tal quale che sull'elutriato, al fine di valutare la presenza di composti tossici idrosolubili.

I campioni (6 per matrice) sono stati prelevati fra il giugno e il settembre 2011.

Nelle due figure che seguono sono rappresentati graficamente gli schemi del trattamento dei campioni e analisi per singola matrice.





Risultati dello studio.
In generale, gli scarichi sono caratterizzati da elevata salinità (>50‰), da elevato pH (>8.5) e da una notevole quantità di solidi sospesi con % di pelite >90%. Per quanto riguarda le singole componenti:

Componente degli scarichi privata dei solidi sospesi.
Tale componente è risultata priva di tossicità acuta sia per *Artemia* sp. che per *Brachionus* sp. in tutti i campioni analizzati. La tossicità rilevata con *Vibrio fischeri* nella quasi totalità dei campioni analizzati (5 su 6) prelevati allo scarico sodiera e scarico generale, nonché in misura minore allo scarico finale in mare (2 su 6), sembra essere correlata soprattutto con il pH. Infatti, quando il campione presenta il pH nel range ottimale di applicabilità del saggio la % di inibizione della bioluminescenza risulta <20 (assenza di tossicità). A conferma di ciò, quando viene neutralizzato in laboratorio il pH > 8.5 e riportata al 35‰ la salinità dei campioni positivi, il saggio risulta negativo. Soltanto i campioni prelevati il 5 settembre allo scarico sodiera e allo scarico generale, pur presentando un pH >8,5, rispettivamente 9,17 e 9,11 hanno evidenziato assenza di tossicità senza correzione del pH e della salinità.

Solidi sospesi nello scarico.
I solidi sospesi di tutti gli scarichi analizzati hanno evidenziato assenza di tossicità (STI<1) in 5 campioni su 6. I campioni prelevati il 20.06.11 hanno evidenziato un valore di STI >1, ma comunque sempre <3 (valore massimo repertato 1,68 allo scarico generale), che è il valore riferito a tossicità trascurabile (APAT-ICRAM, 2007).

Sedimenti prelevati in prossimità della confluenza nel fosso a mare.
I saggi effettuati sugli elutriati con *Artemia* sp e *Brachionus* sp sono risultati negativi in tutti i campioni analizzati, mentre quelli effettuati con *V. fischeri* hanno evidenziato tossicità media nel 50% dei campioni analizzati (3 su 6). La tossicità riscontrata, anche in questo caso sembra essere correlata soprattutto con il pH, infatti, quando viene neutralizzato in laboratorio il pH > 8.5 dei 3 campioni con tossicità evidente, il saggio risulta negativo.
Il saggio su fase solida con batteri bioluminescenti ha dato esito negativo in tutti i campioni analizzati (STI<1)

Sabbie prelevate 100 m a nord ed a sud dello scarico in mare.

I saggi effettuati sugli elutriati con *Artemia* sp e *Brachionus* sp sono risultati negativi in tutti i campioni analizzati, mentre quelli effettuati con *V. fischeri* hanno evidenziato tossicità media in 2 campioni su 6 nei campioni 100 m a nord e in 1 su 6 nei campioni 100 m a sud. Ancora una volta il saggio risulta negativo quando il pH > 8.5 dei tre campioni tossici viene neutralizzato in laboratorio.

Il saggio su fase solida con batteri bioluminescenti ha dato esito negativo in tutti i campioni analizzati (STI<1)

5.2. Composizione dei solidi sospesi e standard di qualità dei sedimenti

Relativamente al rispetto dello standard di qualità per i sedimenti il DM 260/10 prevede il rispetto dei limiti previsti dalle tabelle 2/A e 2/B sotto riportate:

Tabella 2/A

NUMERO CAS	PARAMETRI	SQA-MA[1][2]
	Metalli	**mg/kg s.s**
7440-43-9	Cadmio	0,3
7439-97-6	Mercurio	0,3
7440-02-0	Nichel	30
7439-92-1	Piombo	30
	Organo metalli	**µg/kg**
	Tributilstagno	5
	Policiclici Aromatici	**µg/kg**
50-32-8	Benzo(a)pirene	30
205-99-2	Benzo(b)fluorantene	40
207-08-9	Benzo(k)fluorantene	20
191-24-2	Benzo(g,h,i) perilene	55
193-39-5	Indenopirene	70
120-12-7	Antracene	45
206-44-0	Fluorantene	110
91-20-3	Naftalene	35
	Pesticidi	
309-00-2	Aldrin	0,2
319-84-6	Alfa esaclorocicloesano	0,2
319-85-7	Beta esaclorocicloesano	0,2
58-89-9	Gamma esaclorocicloesano lindano	0,2
	DDT[3]	1
	DDD[3]	0,8
	DDE[3]	1,8
60-57-1	Dieldrin	0,2
118-74-1	Esaclorobenzene	0,4

Tabella 3/B

NUMERO CAS	PARAMETRI	SQA-MA[1][2]
	Metalli	**mg/kg s.s**
7440-38-2	Arsenico	12
7440-47-3	Cromo totale	50
	Cromo VI	2
	Policiclici Aromatici	**µg/kg s.s.**
	IPA totali[5]	800
	PCB e Diossine	
	Sommat. T.E. PCDD,PCDF (Diossine e Furani) e PCB diossina simili[4]	2 X 10^{-3}
	PCB totali[5]	8

In considerazione dell'elevato apporto di solidi sospesi, in prima approssimazione e in condizioni cautelative, trascurando l'apporto naturale esterno, si può supporre che la concentrazione del sedimento nei pressi del fosso bianco sia praticamente equivalente a quella dei solidi sospesi presenti nello scarico.

In tale ipotesi, dal punto di vista della qualità dei sedimenti, si può effettuare un confronto tra le concentrazioni dei singoli componenti presenti nei solidi sospesi dello scarico ed i limiti previsti nelle tabelle sopra riportate.

A titolo indicativo, sono state eseguite nel marzo 2014 alcune analisi per la ricerca dei metalli su un campione di solidi sospesi provenienti dallo scarico (tecnica dell'amalgama per Hg e tecnica ICP-OES per gli altri metalli) mentre un'altra campagna, su 24 campioni, con tecniche differenti (spettrofotometria colorimetrica per As e Assorbimento atomico per altri metalli) è stata effettuata, sempre da ARPAT, nel 2000; i risultati, insieme ai limiti previsti nelle tabelle 2/A e 3/B, sono riportati nella tabella che segue:

	As (Tab 3B)	Cr tot (Tab 3B)	Cd (Tab 2A)	Ni (Tab 2A)	Pb (Tab 2A)	Hg (Tab 2A)
DM 260/10 Valore limite medio annuo SQA – MA mg/kg ss	**12**	**50**	**0,3**	**30**	**30**	**0,3**
Limite con tolleranza di legge (20%) mg/kgss	**14,4**	**60**	**0,36**	**36**	**36**	**0,36**
Solidi sospesi scarico generale (2014) mg/kgss	**9,1**	**7,6**	**0,9**	**7,3**	**39**	**0,1**
Solidi sospesi scarico generale (2000) mg/kgss, media su 24 campioni	**5,1**	**13,6**	**0,49**	**26,3**	**70,4**	**0,71**

Da tale tabella risulta evidente che nei solidi sospesi sono presenti valori eccedenti i limiti dello standard di qualità previsti dal DM 260/10 per i sedimenti, relativamente a mercurio, cadmio e piombo; per il mercurio il problema sembra essere superato.

Si prevede, comunque, di effettuare a breve un numero congruo di campioni per disporre di un dato più rappresentativo della situazione attuale dello scarico, con riferimento agli analiti di cui alla tabella precedente.

5.3. Influenza dello scarico e dei solidi sospesi sull'ecosistema marino

Le informazioni sugli effetti dello scarico sulle varie matrici sono riportati nei rispettivi capitoli, ed in particolare, per le acque nel cap.2 (punti 2.1.3, 2.1.4, 2.2), nel cap.3 per i sedimenti (3.1.,3.1.1., 3.2), per il biota nel cap.4. (4.1.1., 4.1.2, 4.1.3., 4.1.4, 4.2).

Le conseguenze di un elevato apporto di solidi sospesi si fanno sentire in particolare sulla prateria di posidonia che risente negativamente sia di una eccessiva sedimentazione di materiale

solido che va ricoprire le radici e parte delle foglie, sia della presenza di materiale in sospensione che limita la quantità di luce che raggiunge il fondo.
La situazione ambientale che, di conseguenza, si è venuta a creare nella zona interessata dallo scarico, è descritta diffusamente nel paragrafo 4.1.4. Recenti indagini di ARPAT (marzo 2014) effettuate nella zona antistante lo scarico Solvay con telecamera filoguidata, sembrano indicare una certa stabilità delle condizioni della prateria di posidonia, ma si tratta solo di indagini preliminari, puramente indicative. Al fine di verificare lo stato attuale della prateria di *P.oceanica* ed effettuare un confronto con la situazione rilevata circa 20 anni fa, rappresentata nella mappa sopra riportata (fig. 1 paragrafo 4.1.4), è necessario effettuare un rilevamento dell'area con Side Scan Sonar; l'evoluzione della situazione della prateria che emergerà dal confronto delle due situazioni (stabilità, regressione, avanzamento, infoltimento ecc,), nell'arco di 20 anni, potrà costituire sicuramente un importante indice dello stato ecologico dell'ambiente marino antistante lo scarico.

Per completezza di informazione sugli effetti dello scarico, può essere utile, infine, ricordare un rapporto del WHO del 1999, "Identification of priority pollution hot spots and sensitive areas in the Mediterranean", (UNEP/WPO 1999), nel quale erano state esaminate le principali aree costiere con la presenza di importanti scarichi civili e industriali, provvedendo ad una classificazione dell'impatto degli stessi rispetto a salute umana, uso potabile dell'acqua, uso ricreativo, vita acquatica (inclusa la biodiversità), economia e welfare (con riferimento alle risorse marine con valore economico), altri usi. Fra i siti industriali italiani (come Genova, Livorno, La Spezia, Gela, Priolo, Taranto, Milazzo, Brindisi, Ravenna e Porto Marghera), per i quali veniva stimata una perdita "estrema", dal punto di vista della vita acquatica, era ricompreso anche quello di Rosignano.

6. Conclusioni

Al fine di descrivere la situazione relativa alla qualità dell'ecosistema marino nell'area antistante lo stabilimento Solvay, sono stati presi in considerazione:

- gli esiti dei numerosi rilievi effettuati nel periodo antecedente il 2010, sulla base dell'art.11 dell'Accordo di programma del 2003;
- i principali risultati delle attività di monitoraggio effettuate nel periodo successivo, in conformità coi criteri della più recente normativa (DM 260/2010) che permette la classificazione dei corpi idrici superficiali.

Sono stati esaminati, inoltre, i dati ad oggi disponibili riguardanti la caratterizzazione chimica e ecotossicologica dello scarico.

Il monitoraggio antecedente al 2010 ha evidenziato in sostanza che l'area marina prospiciente lo stabilimento Solvay è caratterizzata dalla presenza di una contaminazione da mercurio nei sedimenti, in una zona piuttosto estesa, che va dallo scarico Solvay, verso nord ovest fino alla zona di Quercianella: i vari studi condotti da diversi istituti di ricerca e i dati del monitoraggio effettuato da ARPAT, hanno rilevato la presenza di mercurio con concentrazioni variabili, in funzione del punto di prelievo e della profondità dello stesso, con valori massimi intorno a 4 mg/kg s.s.. Tale situazione può essere collegata alla distribuzione granulometrica dei solidi sospesi presenti nello scarico che, essendo costituiti in buona parte da particelle fini (peliti), vengono dispersi in aree abbastanza estese, mentre la parte più grossolana si deposita nell'area più vicina allo scarico.

Relativamente alla colonna d'acqua, i parametri temperatura, salinità e nutrienti, come lo zooplancton e il fitoplancton, non sembrano mostrare aspetti di criticità. Le informazioni ricavabili dall'analisi del benthos, influenzato dalla natura della granulometria del fondo (determinata in gran parte dallo scarico), appaiono poco indicative.

La prateria di posidonia dell'area marina circostante lo scarico, è sottoposta, invece, ad un impatto negativo dovuto essenzialmente alle concentrazioni e al flusso di massa dei Solidi Sospesi Totali (SST), presenti nello scarico. La prateria situata di fronte la costa di Rosignano è alquanto articolata con la presenza di macchie, anche di notevoli dimensioni ed ha subito una regressione, verso il largo, del limite superiore causata da un notevole apporto di sedimenti.

Per quanto attiene al monitoraggio effettuato dal 2010 ad oggi, facendo riferimento strettamente ai parametri chimici e biologici rilevati presso il punto di monitoraggio "Rosignano Lillatro", posizionato nell'area interessata dallo scarico, risulta:

- uno stato chimico NON BUONO, a causa del superamento dei valori di concentrazione previsti per il mercurio e il tributilstagno; tale situazione si ripresenta anche per gran parte degli altri corpi idrici della costa toscana, ad esclusione della "Costa dell'Argentario". Il Tributilstagno non sembra ascrivibile allo scarico Solvay, mentre il mercurio, presente anche in quasi tutti gli altri corpi idrici marino costieri della Toscana, è stato sicuramente influenzato, in maniera determinante, dal contributo dello stabilimento. La classificazione, NON BUONO non cambierebbe, peraltro, anche prendendo in considerazione, come la norma prevede, la situazione dei sedimenti, data la presenza di metalli;

- uno stato ecologico buono, ma calcolato solo su fitoplancton, considerando anche gli *elementi chimici a sostegno* (di cui alla Tab. 1/B del DM 260/2010) presenti nelle acque, non essendo disponili per questo punto dati di monitoraggio sugli altri EQB.

Per quanto riguarda la situazione dei nutrienti, dai dati di monitoraggio a disposizione, non risultano criticità nella zona in esame.

In relazione ai superamenti dei limiti per i metalli appartenenti alle tabelle 2/A e 3/B, riscontrati nel monitoraggio sui sedimenti, sono stati effettuati (nel 2012 e 2013) anche saggi biologici per evidenziare eventuali effetti ecotossicologici a breve e lungo termine. I test condotti con vari organismi (*Vibrio fischeri, Phaeodactylum tricornutum, Brachinus plicatilis ed altri*), hanno evidenziato una sostanziale assenza di tossicità.

Per quanto riguarda le caratteristiche dello scarico, i dati quantitativi sui solidi sospesi scaricati dal 2005 al 2013, pur con ampie fluttuazioni, hanno mostrato valori che generalmente superano le 120.000 t/anno.

Relativamente agli aspetti qualitativi dello scarico, ARPAT svolge analisi routinarie sulla composizione dello scarico stesso, descritte diffusamente nel cap.5, che evidenziano frequenti superamenti dei limiti normativi per alcuni parametri.

Per la valutazione dell'impatto sull'ambiente marino, sono disponibili anche i dati rilevati nel 2000 (e più recentemente su un solo campione del 2014) sulla concentrazione dei metalli nei solidi sospesi presenti nello scarico. I valori rilevati sono risultati superiori, per alcuni parametri, ai valori indicati per la buona qualità per i sedimenti (DM 260/10). Test di tossicità, condotti nel 2011 con vari organismi, sui solidi sospesi presenti nello scarico, analogamente a quanto effettuato per i sedimenti, hanno mostrato livelli di tossicità assente o trascurabile.

Ulteriori approfondimenti programmati.

Considerato l'impatto negativo dello scarico di solidi sospesi sulla prateria di *P. oceanica*, che emerge dagli studi ad effettuati negli anni passati, si ritiene importante aggiornare le informazioni su tale argomento: recenti indagini di ARPAT (marzo 2014) effettuate nella zona antistante lo scarico Solvay, con telecamera filoguidata, sembrano indicare una certa stabilità delle condizioni della prateria, ma si tratta solo di indagini preliminari, puramente indicative.

Al fine di verificare con maggiore dettaglio lo stato attuale della prateria di *P. oceanica*, anche in confronto con la situazione rilevata circa 20 anni fa, è necessario procedere ad un rilevamento dell'area con Side Scan Sonar, che ARPAT intende in ogni caso svolgere prossimamente, in attesa di eventuali sviluppi relativi alla proposta di monitoraggio presentata da questa Agenzia nel giugno 2013; l'evoluzione della situazione della prateria che emergerà dal confronto delle due situazioni (stabilità, regressione, avanzamento, infoltimento ecc,), nell'arco di 20 anni, potrà costituire un importante indice dello stato ecologico dell'ambiente marino antistante lo scarico.

I dati sulla composizione chimica dei solidi sospesi presenti nello scarico, con riferimento ai metalli, richiedono un aggiornamento con un congruo numero di determinazioni per meglio definirne la composizione stessa.

7. Bibliografia

ANPA – ARPAT (2001) G. Di Marco M.Bucci - Valutazione dell'impatto ambientale negativo indotto nell'ecosistema interessato dallo scarico a mare dello stabilimento Solvay (LI)

ARPAT (2005) - Monitoraggio marino costiero. Relazione finale attività giugno 2003 dicembre 2004. ARPAT, Firenze, marzo 2005: 101 pp.

ARPAT (2006 a) - Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della Toscana Attività gennaio 2005 - marzo 2006. Relazione finale. ARPAT, Firenze, luglio 2006: 92 pp.

ARPAT (2006 b) - Progetto Interreg IIIa Sardegna-Corsica-Toscana moniqua "Monitoraggio della qualità delle acque e dell'ambiente marino. Relazione di sintesi dei tre anni di attività. ARPAT, Firenze, dicembre 2006: 122 pp.

ARPAT (2013) Monitoraggio acque marino costiere della Toscana Anno 2012 - Proposta di classificazione triennio 2010-2012 (D.Lgs. 152/06). ARPAT. 2013

ARPAT (2007) - Programma di monitoraggio dell'ambiente marino costiero della Toscana Attività luglio 2006 - gennaio 2007. Relazione finale. ARPAT, Firenze, marzo 2007: 85 pp.

ARPAT (2008) Monitoraggio degli effetti degli scarichi Solvay sull'ecosistema marino circostante"

ARPAT (2011-2012) Realizzazione indagine ecotossicologica sui solidi sospesi presenti nello scarico in mare della Solvay Chimica di Rosignano - Anno 2011

Astraldi M., Gasparini G.P. (1986 a) - Observation of pressare and wind fields over the Ligurian and Tyrrhenian Sea (West Mediterranean). Meteor. and Atmosph. Phys., 35: 139-148

Astraldi M., Gasparini G.P. (1986 b) - La circolazione costiera nel mar Ligure orientale. Boll. Mus. Biol. Univ. Genova, 52, suppl.: 317-331.

Astraldi M., Gasparini G.P. (1992) - The seasonal characteristics of the circulation in the North Mediterranean Basin and their relationship with atmospheric-climatic conditions. J. of Geophys. Res., 95 (C2): 1515-1522.

Bacci E., Baldi F., Bargagli R., Gaggi C. (1986) - Recovery trends in a mercury-polluted marine area. FAO Fisheries Report, 325, Suppl.: 20-28

Baldi F., Bargagli R. (1984) - Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkali plant: distribution and availability of the metal. Sci. Total Environ., 37: 1-12

Baldi F., D'Amato M.L. (1986) - Mercury pollution in marine sediment cores near cinnabar deposits and a chlor-alkali plant. Sci. Total Environ., 57: 111-120

Centro Interuniversitario di Biologia Marina (1987) - Studio dell'Ambiente marino nella zona compresa tra Castiglioncello e la Foce del fiume Cecina (LI). Relazione finale: anni 1984-1986. CIBM, Livorno, marzo 1987, 54 pp.

Cinelli F. Risultati preliminari relativi allo studio delle biocenosi bentoniche nell'area costiera antistante gli stabilimenti Solvay (LI). Centro Interuniversitario di Biologia Marina.

Ferrara R., Maserti B.E., Paterno P. (1989) - Mercury distribution in maritime sediment and its correlation with the *Posidonia oceanica* prairie in a coastal area affected by a chlor-alkali complex. Toxicol. Environ. Chem., 22: 131-134

Giraud G., (1977) - Essai de classement des herbiers de *Posidonia oceanica* (L.) Delile. Bot. Mar., 20: 487-491.

ICRAM (2001) - Indagine ambientale dell'area costiera di Rosignano Solvay (Livorno, Italia). ICRAM, Roma, settembre 2001: 22 pp.

Iorio M., Sagnotti L., Budillon F., Liddicoat J.C., Coe R.S., Marsella E. (2007) - Controllo climatico sull'accumulo di sedimenti di margine Olocenici e Pleistocenici del Mar Tirreno Orientale. In: Carli B., Cavarretta G., Colacino M., Fuzzi S. (Eds.) - Clima e cambiamenti climatici: le attività di ricerca del CNR. CNR, Roma: 173-176

Leoni L., Sartori F., Batistoni A., Cortopassi P. (1992) - Contributo allo studio del trasporto e della distribuzione dei sedimenti recenti nell'Alto Tirreno-Mar Ligure (bacino compreso tra La Spezia e Livorno): dati granulometrici, mineralogici e chimici. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A, 99: 109-151.

Leoni L., Sartori F., I. Nicolai (1995) - Metalli pesanti nei sedimenti attuali della piattaforma costiera toscana. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Serie A, 102, suppl.: 23-60.

Mugnai C., Ferrari S., Mela F., Giuliani S., Micheli R., Pellegrini D. (2002) - Environmental characterization of an italian coastal located near a soda and chlor-alkali plant. Poster presentato al 15° Congresso AIOL, Roma, settembre 2002

Pergent G., Chessa L.A., Cossu A., Gazale V., Pasqualini V., Pergent-Martini C., (1995) - Aménagement du littoral: apport de la cartographie benthique. Res Mediterranea, 2.

Scerbo R., Magri M., Balocchi L., Mugnai C., Barghigiani C. (2004) - Mercurio nei sedimenti marini da Vada a Livorno (Mar Ligure). Biol. Mar. Medit. 11(2): 526-529

UNEP/WPO (1999) Identification of Priority Pollution Hot Spots and Sensitive Areas in the Mediterranean (MAP Technical Reports Series N° 124.